…ERRO

…ANUALE

DI

…ERICA

3


REALE ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO
F2 X 69

MANUALE

DI

CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI



MANUALE

DI

CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI

DEL DOTT. CAV.

ASCANIO SOBRERO

Professore di Chimica applicata alle Arti nel R. Istituto Tecnico di Torino, Socio della Regia Accademia delle Scienze, e della R. Accademia d'Agricoltura di Torino, Corrispondente dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, dell'Ateneo di Venezia, della Società di Farmacia di Parigi ecc.

VOLUME III.

TORINO
UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE
1856



MANUALE

DI

CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI

PARTE TERZA.

METALLI E LORO COMBINAZIONI.

Carbonato di Potassa.

§ **1235. — Preparazione del carbonato di potassa.** — Già fu detto nel volume precedente (§ 416) delle sorgenti dalle quali si ricava il carbonato di potassa che trovasi in commercio e che si consuma per gli usi delle arti.

Gioverà ora l'esporre i metodi industriali più seguiti nella preparazione di questo sale.

§ **1236. — Estrazione del carbonato di potassa dalle ceneri delle piante.** — È cosa volgarmente conosciuta, che le ceneri dei vegetali, arborei od erbacei che siano, posseggono reazione alcalina, cui esse comunicano all'acqua che s'impiega a lisciviarle. Il liscivio di ceneri contiene una più o meno ragguardevole proporzione di carbonato di potassa: è questo il sale a cui esso deve la sua proprietà di detergere la biancheria nell'operazione del bucato.

La potassa trovasi nelle piante viventi, almeno in massima parte, combinata con acidi di origine organica, ora cioè coll'acido tartarico,

ora coll'ossalico ecc. Nella combustione delle piante cotesti acidi si scompongono, e d'essi rimangono gli elementi dei quali si compone l'acido carbonico, che trovasi poi combinato colla potassa nelle ceneri.

Le ceneri delle piante contengono un'assai numerosa schiera di corpi. Alcuni sono ossidi metallici; potassa, soda, calce, magnesia, ossidi di ferro e di manganese: altri sono acidi; tali sono l'acido solforico, il carbonico, il fosforico, il silicico. Trovasi in esse ancora il cloro, combinato con radicali metallici; in alcune ceneri il iodio ed il bromo (1).

§ 1237. — Le ceneri delle piante sono dotate di composizione svariatissima; nè solo sono diverse tra loro le ceneri di piante appartenenti a specie o generi diversi, ma quelle, ben sovente, altresì che si ricavano da individui appartenenti alla specie medesima. La qual disparità di composizione essenzialmente dipende dalla natura dei terreni nei quali esse piante vegetarono. Nè è meraviglia che quella pianta che in un determinato suolo si arricchisce di potassa, in un altro, a vece di questa base si assimili la soda, quando, la prima scarseggiando, abbondi la seconda. Citeremo il fatto già stato osservato da Saussure, il quale trovò che nelle ceneri di un pino si conteneva:

3,6 % di carbonato di potassa;
46,34 di carbonato di calce;
6,77 di carbonato di magnesia;

mentre nelle ceneri d'un pino della sorte medesima, ma che avea vegetato sopra un altro suolo, egli trovò:

7,36 % di carbonato di potassa;
51,19 di carbonato di calce,

senza alcuna traccia di carbonato di magnesia. Le analisi delle ceneri del tabacco, state istituite da Will e Fresenius, dimostrarono che questa pianta fornisce quantità di potassa molto variabili nelle

(1) L'allumina non s'incontra per così dire mai nelle ceneri dei vegetali: causa di ciò il non trovarsi questo componente della terra vegetale in condizioni di solubilità, onde esso è incapace d'essere assorbito dalle piante.

sue ceneri, e che una più o meno ragguardevole proporzione di questa base può venir sostituita dalla soda (1).

Oltre alla diversità di composizione che si osserva nelle ceneri delle piante della specie medesima, dipendenti dal suolo che le alimentò, dobbiamo pure accennar quelle che si riconoscono tra le ceneri delle parti diverse della pianta stessa; differenze, le quali riguardano sia la proporzione loro rispetto alla parte della pianta da cui si ricavarono, sia la loro composizione. Le ceneri dei semi di una pianta non sono identiche con quelle degli steli della medesima. In una pianta arborea la proporzione delle ceneri va crescendo dal tronco ai rami, da questi ai ramoscelli, e da questi alle foglie. Più ricca poi di ceneri si dimostra costantemente la scorza che la parte legnosa (2).

(1) Citeremo ancora a questo proposito le osservazioni di Röthe intorno alle ceneri della *consolida-media*.

Questa pianta, vegetante egualmente in un terreno calcare ed in un terreno argilloso, diede ceneri molto diverse nei due casi, come risulta dai seguenti numeri:

100 di ceneri.

Pianta vegetante	in terreno calcare	in terreno argilloso
Potassa	31,709	30,753
Soda	—	1,063
Calce	20,178	13,268
Magnesia	9,099	1,592
Sesquiossido di ferro	2,573	1,435
Ossido di manganese M^2O^3	tracce	1,935
Acido fosforico	1,648	4,650
Acido solforico	3,686	3,109
Cloruro di potassio	4,288	—
Cloruro di sodio	2,263	2,351
Acido silicico	7,317	18,351
Acido carbonico	11,513	11,166
Carbone e sabbia	3,461	4,301
	99,935	99,981

(2) Saussure trovò le seguenti proporzioni di ceneri in una quercia:

in 100 parti di

tronco		*rami*		
Legno	Scorza	Legno	Scorza	Foglie
0,2	6,0	0,4	6,0	8,3—8,5

Le differenze menzionate risultano dai dati seguenti:

Hertwig analizzò le ceneri del legno, della scorza e delle foglie del pino, e trovò questi numeri:

	Legno	Scorza	Foglie
Carbonato di soda	7,42	2,95 (soda e potassa)	29,09 (dalla soda al solfato di potassa)
» di potassa	11,30		
Cloruro di sodio	tracce	—	
Solfato di potassa	—	—	
Carbonato di calce	50,94	64,98	15,41
» di magnesia . . .	5,60	0,93	3,89
Fosfato di calce	3,43	5,03	38,36 (fosfati)
» di magnesia	2,90	4,18	
» di protossido di manganese	tracce	—	
» basico di Fe^2O^3 . . .	1,04	1,04	
» di allumina	1,75	2,24	
Silice	13,37	17,28	12,36

Will e Fresenius esaminando le ceneri del segale trovarono questi risultamenti:

	Semi	Paglia
Potassa	32,72	17,19
Soda	4,44	—
Calce	2,91	9,06
Magnesia	10,12	2,41
Sesquiossido di ferro	0,82	1,36
Acido fosforico	47,22	3,84
Cloruro di sodio	tracce	0,56
Cloruro di potassio	0,41	0,25
Acido solforico	1,46	0,82
Acido silicico	0,17	64,50

§ 1238. — A dimostrare maggiormente la differenza della proporzione delle ceneri nei diversi vegetali poniamo qui alcune tavole le quali riassumono i risultamenti di ricerche analitiche di parecchi chimici. Non è quasi mestieri d'avvertire, che questi numeri non possono tenersi come assoluti ed invariabili; il che immediatamente deriva da quanto abbiam detto precedentemente della variabilità della proporzione e della composizione delle ceneri di un medesimo vegetale, in virtù delle condizioni nelle quali esso visse.

Quantità di ceneri fornite da 100 parti di vegetali (Alberi).

ALBERI	PARTI	KARSTEN	BERTHIER	MOLLERAT		SAUSSURE	WINKLER	HERTWIG	WILL e FRESENIUS
Quercia	legno	giovine 0,13 vecchio 0,11	3,50	1,40	1,97	0,2	—	—	—
	rami	—	—	—	—	0,4	—	—	—
	scorza	—	6,00	—	—	6,0	—	—	—
	foglie	—	—	—	—	5,5	—	—	—
	(carb. del legno)	—	2,50	—	—	—	0,75	—	—
Faggio rosso	legno	giovine 0,37 vecchio 0,40	—	0,612	0,58	—	—	0,38	—
	scorza	—	—	—	—	—	—	6,62	—
	(carbone) . . .	—	3,00	—	—	—	1,25	—	—
Carpino	legno	giovine 0,32 vecchio 0,35	—	1,14	1,12	0,6	—	—	—
	alburno . . .	—	—	—	—	0,7	—	—	—
	scorza	—	—	—	—	1,54	—	—	—
	(carbone) . . .	—	2,65	—	—	—	—	—	—
Alno od Ontano . . .	legno	giovine 0,35 vecchio 0,40	—	1,39	—	—	—	—	—
Betula	legno	giovine 0,25 vecchio 0,30	1,00	1,07	—	—	—	—	—
	(carbone) . . .	—	—	—	—	—	0,80	—	—
Pino-picea	legno . . .	0,13	—	1,68	—	—	—	—	—

Quantità di ceneri fornite da 100 parti di vegetali (Alberi).

ALBERI	PARTI	KARSTEN	BERTHIER	MOLLERAT		SAUSSURE	WINKLER	HERTWIG	WILL e FRESENIUS
Pino-picea	semi	—	—	—	—	—	—	—	4,47
	(carbone) . . .	—	—	—	—	—	4,44	—	—
Abete	legno	giovine 0,22 vecchio 0,25	—	–	—	—	—	—	—
	scorza	—	—	—	—	—	—	4,78	—
	foglie	—	—	—	—	2,90	—	2,31	—
	(carbone) . . .	—	4,24	—	—	—	4,44	—	—
Pino-silvestre . . .	legno	giovine 0,12 vecchio 0,15	0,83	4,80	—	4,19	—	—	—
	foglie	—	—	—	—	2,60	—	6,25	—
	semi	—	—	—	—	—	—	—	4,98
	(carbone) . . .	—	—	—	—	(rami) 4,50	4,38	—	—
Tiglio	legno	0,40	5,00	4,45	—	—	—	—	—
	(carbone) . . .	—	—	—	—	—	3,55	—	—
Pioppo	legnò	—	—	4,306	4,24	0,80	—	—	—
Olmo	legno	—	—	2,28	—	—	—	—	—
Frassino	legno	—	—	2,30	—	—	—	—	—

Quantità di ceneri fornite da 100 parti di vegetali
(Arbusti).

Sambuco nero	1,64	(Berthier)
»	1,39	(Mollerat)
Avellana	0,50	(Saussure)
Mirtillo	2,60	»
»	0,68	(Mollerat)
Siringa volgare	1,16	»
Berbero	0,71	»
Ginepro	1,84	»
Rosa canina	0,71	»
Erica	1,41	»
Ginestra	1,62	»
Anonide	1,66	»
Mora-selvatica	0,76	»
Sparzio da granata	1,48	»
Sommacco	1,71	»

Quantità di ceneri fornite da 100 parti di vegetali
(Erbacei).

Paglia di patate	15,00	(Berthier)
Foglie di patate	1,15	(Mollerat)
Paglia di piselli	5,05	(Hertwig)
»	11,30	(Boussingault)
»	8,10	(Saussure)
Paglia d'avena	5,10	(Boussingault)
Ortiche	10,67	(Pertuis)
Cardo	4,03	»
Giunco	4,33	»
Paglia di frumento	4,40	(Berthier)
»	7,00	(Boussingault)
»	4,30	(Saussure)
Paglia di segala	0,30	(Karsten)
»	3,60	(Boussingault)
Paglia di frumentone . . .	12,20	(Saussure)

Canna	1,70	(Karsten)
Felce	2,75	»
»	2,90	(Mollerat)
»	5,00	(Pertuis) (1).

§ **1239**. — Le ceneri delle piante trattate con acqua forniscono a questa le sostanze loro solubili: rimane un residuo di materie che non si sciolgono, e costituiscono il corpo morto delle ceneri.

La composizione di queste variando per le cagioni che più sopra accennammo, ragion vuole che varia puranche si trovi la proporzione tra le materie solubili e le insolubili nelle diverse ceneri.

Trascriviamo qui alcune analisi di ceneri di piante di vario genere colla indicazione delle proporzioni dei loro componenti (2).

(1) Un nostro chimico, il signor Abbene, in un suo lavoro sull'estrazione della potassa, determinò la quantità di ceneri di alcune piante. Ecco i risultamenti che egli ottenne:

Foglie di platano	9,22 °/o
Rami di platano	2,30
Robinia pseudo-acacia	2,46
Vite	4,66
Graspi d'uva	8,89

(2) I risultati analitici che si riferiscono alla composizione delle ceneri dei vegetali, hanno presa grande importanza in questi ultimi tempi, dopochè il chiarissimo chimico Giusto Liebig pose in chiara luce l'influenza che esercitano le materie inorganiche del suolo sulla vegetazione delle piante. Un terreno si confà più e meno al crescere e prosperare d'un vegetale, secondo che abbonda o scarseggia di que' materiali minerali, che il vegetale stesso predilige. Un terreno, che inetto si dimostri a nutrire una pianta determinata, si rende acconcio alla vegetazione della pianta stessa, purchè con una conveniente concimazione gli si dia ciò che gli manca. Da questi fatti ben conosciuti al presente l'agricoltura aspetta grandissimo incremento

Secondo Berthier.

COMPONENTI in 100 parti di ceneri		Carpino	Carbone di carpino	Carbone di faggio rosso	Quercia	Carbone di quercia	Scorza di quercia
Materie solubili nell'acqua	acido carbonico	—	4,43	3,65	2,88	4,39	1.45
	» solforico	—	1,30	1,19	0,97	0.90	0 37
	» cloridrico	—	0,83	0,85	0,01	0.62	0,04
	» silicico	—	0,18	0,16	0,02	0,15	0,05
	potassa	—	9,12	10,45	8,11	9,43	4,33
	soda	—	2,14				
	Totale	19,22	18,00	16,30	12,0	15,49	6,25
Materie insolubili nell'acqua	acido carbonico	26,92	24,43	27,53	34.99	26,91	37,22
	» fosforico	8,11	7,22	4,77	6,71	6,27	—
	» silicico	4,05	3,20	4,85	3,36	1,52	1,03
	calce	31,31	35,75	35,66	48,41	39,95	47,78
	magnesia	6,33	5.70	5,86	0,53	7,15	0,75
	ossido di ferro	1.30	0,08	1,25	—	0,09	—
	ossido di manganese	2,76	5,70	3,77	—	2,60	6,98
	Totale	80,78	82,08	83,70	88,00	84,49	93,75

Secondo BERTHIER.

COMPONENTI in 100 parti di ceneri		Legno di tiglio	Legno di betula	Legno di ontano	Legno di abete	Carbone di abete	Legno di pino
Materie solubili nell'acqua	acido carbonico	2 96	2,72	—	7,76	7.34	2,89
	» solforico	0,81	0.37	1,24	0,80	3,75	1,67
	» cloridrico	0,19	0,03	0,06	0,08	—	0,92
	» silicico	0,17	0,16	—	0,26	1,09	0,18
	potassa / soda (potassa)	6,55	12,72	—	16,80	15,32	4,41
	soda					22,55	3,53
	Totale	10,8	16,0	18,8	25,7	50,00	13,6
Materie insolubili nell'acqua	acido carbonico	35,75	26,04	25,17	17,17	10,75	32,77
	» fosforico	2,51	3,61	6,25	3,14	0,90	0,91
	» silicico	1.80	4.62	4,06	5,97	6,50	4,19
	calce	46.53	43,85	40,76	29,72	13,60	38,51
	magnesia	1,97	2.52	2.03	3,28	4,35	9,56
	ossido di ferro	0.69	0,42	2,92	10,53	11,15	0,09
	ossido di manganese	0,54	2,94	—	4,48	2,75	0,36
	Totale	89,2	84,0	81,2	74,3	50,0	86,4

Totale . . .	89,2	84,0	81,2	74,3	50,0	86,4

Secondo Berthier.

COMPONENTI in 400 parti di ceneri		Legno di gelso	Legno di noce	Sambuco	Paglia di frumento	Paglia di patate	Felce
Materie solubili nell'acqua	acido carbonico	5,82	3,11	7,71	tracce	0,26	4,35
	» solforico	2,09	0,78	2,06	0,20	0,97	1,62
	» cloridrico	1,01	0,08	0,13	1,31	0,50	3,19
	» silicico	—	0,08	0,06	3,53	—	—
	potassa soda	13,16 2,91	11,27	21,54	5,05	2,47	19,84
	Totale . . .	25,0	15,4	31,5	10,1	4,2	29,0
Materie insolubili nell'acqua	acido carbonico	31,75	32,33	22,06	—	—	17,96
	» fosforico	1,36	4,19	5,83	1,08	—	5,68
	» silicico	2,19	3,67	2,25	73,36	36,4	15,48
	calce	34,85	37,06	31,57	5,72	—	30,39
	magnesia	3,48	3,84	1,76	—	—	0,50
	ossido di ferro	0,38	3,50	0,08	2,42	—	0,50
	ossido di manganese	0,98	—	1,26	7,25 Ko	—	0,50
	Totale . . .	75,0	84,6	68,5	89,9	95,8	71,0

Composizioni di ceneri secondo i lavori di HERTWIG.

COMPONENTI in 100 parti di ceneri		Legno di faggio	Scorza di faggio	Foglie di pino	Paglia di fagiuoli	Paglia di piselli	Paglia di patate
Mat. solubili nell'acqua	carbonato di KO	11,72	—	10,72	13,32	4,16	— 4,69
	» di NaO	12,37	—		16,06	8,27	—
	cloruro di sodio	tracce	—		0,28	4,63	NaO,SO3
	solfato di potassa	3,49	—	1,95	3,24	10,75	—
	silicato di potassa	—	—	3,90	—	—	NaCl..... 2,28
	Totale	27,77	3,02	12,70	32,91	27,82	6,97
Mat. insolubili nell'acqua	carbonato di calce	49,54	64,76	63,32	39,50	47,81	48,68
	» di magnesia	7,74	16,90	1,86	1,92	4,05	3,76
	fosfato di calce	3,32	2,71	6,35	6,43	5,15	5,73
	» di magnesia	2,92	0,66		6,66	4,37	
	» basico di sesquiossido di ferro	0,76	0,46	0,88	3,49	0,90	1,30
	» di allumina	1,51	0,84	0,71		1,20	2,75
	» di protoss. di manganese	1,59	—	—	—	—	—
	acido silicico	2,46	9,04	10,31	7,97	7,87	29,81
	Totale	72,23	96,98	86,30	65,97	72,18	93,03

Ceneri della paglia di segala secondo FRESENIUS.

Materie solubili nell'acqua	carbonato di potassa	6,88		
	solfato di potassa	1,75		
	cloruro di potassio	0,25		
	cloruro di sodio	0,56		
	silicato di calce	4,19		
	magnesia	0,76		
	fosfato di calce	2,50		
	» di magnesia	1,28		
	» di sesquiossido di ferro	1,57		
	» di protossido di manganese	tracce	Totale	19,17
Materie insolubili nell'acqua	silicato di potassa	9,21		
	» di calce	3,45		
	» di magnesia	1,16		
	fosfato di sesquiossido di Fe	1,63		
	ossido di MnO	tracce		
	carbone	0,94	Totale	80,26
				99,73

Ceneri di faggio secondo BÖTTINGER.

Cloro	0,133
Acido silicico	1,459
» solforico	1,351
» fosforico	3,065
Sesquiossido di ferro	0,805
Calce	63,244
Magnesia	11,270
Potassa	15,794
Soda	2,877
Ossido di manganese Mn^2O^3	— (1).

§ 1240. — La potassa che si trova nei vegetali, rappresenta sempre una piccola frazione del loro peso, siccome si scorge nella tavola seguente:

(1) In questa analisi non si determinò l'acido carbonico.

Nomi dei vegetali	Quantità media di potassa
Alno	0,0039
Quercia (legno)	0,0013
Quercia (scorza)	0,0150
Faggio	0,0012 a 0,0015
Carpino	0,0013
Pioppo	0,0007
Tiglio	0,0050
Salice	0,0030
Pino	0,0005
Betula	0,0016
Sarmenti di vite	0,0055
Felce	0,0060
Cardo	0,0050
Fusti di frumentone (*maïs*)	0,0180
Ortiche	0,0250
Patate	0,0244
Papavero	0,0360
Angelica	0,0060
Paglia di frumento	0,0083
Trifoglio	0,0008

§ **1241**. — La fisiologia vegetale insegna, essere i materiali inorganici che le piante assimilano a se stesse traendoli dal suolo, indispensabili al loro prosperare. Che quando questi materiali stessi per una serie più o meno lunga d'anni vennero sottratti dal suolo, questo si trova così impoverito ed isterilito che quei vegetali che prima prosperavano, v'intristiscono, se pure quei medesimi materiali non si restituiscono al suolo col mezzo delle concimazioni. Da questi fatti che la sperienza viene ogni giorno a confermare, deriva: 1° la impossibilità di coltivare di proposito, e per parecchi anni di seguito e nel medesimo suolo, piante destinate a fornire potassa colle loro ceneri. Il provénto potrà essere abbondante nei primi anni, poi andrà scemando; 2° il danno che arrecano all'agricoltura le operazioni di estrazione della potassa dalle ceneri delle piante produttive quali sono le cereali, le quali ogni anno debbono coltivarsi, e non prosperano se al suolo non si fa restituzione delle materie loro inorganiche, rappresentate dai fusti, dalle foglie, ecc., delle medesime.

L'estrarre la potassa dalle ceneri dei vegetali è operazione che ragionevolmente si può praticare: 1° dove spontaneamente il suolo produce male erbe, o tali piante che non servano d'alimento al bestiame; 2° dove si trovano foreste, remote dagli abitati e dai centri di consumazione del legno o del carbone. In paesi così costituiti si possono senza danno incenerire le piante erbacee o legnose per la preparazione della potassa, poichè l'agricoltura non ne soffre detrimento.

Ciò nullameno è pratica ancora presso parecchi paesi agricoli l'estrarre la potassa dalle ceneri dei legni e del carbone vegetale che si consumano nei focolari domestici, e nelle officine industriali, ed il ricavare la potassa dalla feccia o tartaro greggio che i vini depongono nei vasi nei quali essi si conservano. Meglio forse sarebbe consacrare queste sostanze alla concimazione dei terreni, se pure la pratica suddetta non fosse sanzionata, ben sovente, dalla facilità colla quale si procacciano i concimi, e dall'alto prezzo della potassa.

Un'osservazione ci torna in acconcio relativa all'uso del mondare la biancheria col liscivio di ceneri. Non è da mettersi in dubbio che lisciviando le ceneri, specialmente se di recente ricavate dalla combustione dei vegetali, si ottenga un ranno di grande efficacia: l'esperienza conferma tuttodì questa sentenza. Ma questa pratica cagiona un non lieve sciupìo di potassa, la quale va perduta nel liscivio che già servì al detergere la biancheria, e che generalmente si rigetta. La proporzione delle ceneri potrebbe diminuirsi coll'aggiungere ad esse alquanta calce viva; questa renderebbe il liscivio più caustico, e perciò bastantemente attivo, malgrado la sua minor ricchezza in potassa. La potassa del liscivio già impiegato potrebbe ricuperarsi; basterebbe per ciò abbandonare il liscivio all'evaporazione spontanea od evaporarlo con calori perduti, il che in una grande lavanderia sarebbe sempre praticabile: il residuo, seccato e calcinato, ridonerebbe la potassa allo stato di carbonato. Nelle piccole lavanderie gioverebbe almeno il non sciupare i liscivi, e l'aggiungerli ai concimi destinati a fertilizzare i terreni coltivi. Nei paesi poi nei quali si può procacciare il carbonato di soda a poco prezzo, gioverebbe adoprar questo sale pel bucato, e riservar le ceneri o per concimare i terreni, o per l'estrazione della potassa, il cui prezzo si fa ogni giorno più elevato.

§ 1242. — L'incenerimento delle piante si eseguisce acconciamente

entro fosse poco profonde scavate nel suolo, le pareti delle quali sieno rese alquanto solide col batterne la terra. In tali fosse si ammucchiano le piante seccate precedentemente e vi si accendono. Le ceneri rimangono come residuo.

È mestieri badare a che la combustione non si faccia troppo vivace, perciocchè una troppo forte corrente d'aria trascinerebbe con sè una parte del prodotto. Giova pertanto bruciare le piante a poco a poco, aggiungendone nuove porzioni, quando le prime sono già compiutamente consunte.

§ **1243**. — L'estrazione della potassa dalle ceneri si pratica con mezzi assai semplici di lisciviazione con acqua, la quale ne esporta tutto quanto esse contengono di solubile. La figura 275 fa scorgere la forma dei vasi che servono a tale uopo. Essi sono tini di legno di forma leggermente conica, muniti alla loro parte inferiore d'un falso fondo, traforato da numerosi buchi, ed appoggiato sovra un sostegno di legno fatto a modo di croce, talchè tra esso ed il fondo del tino resti uno spazio libero, alto di alcuni centimetri. Giova che questo comunichi coll'esterno per mezzo di un tubo *b*, il quale s'innalzi fino al livello del tino, e mediante il quale si dia uscita all'aria che occupa il suddetto spazio, il quale è inoltre munito di una chiave *a*, pel cui mezzo si dà uscita alla soluzione di potassa.

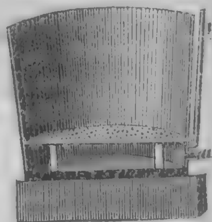


fig. 275

I tini sono (fig. 276) disposti in due serie A, B; l'una, la più alta, che poggia su un palco; l'altra, inferiore, sostenuta da travi di legno che la tiene alquanto sollevata dal suolo. I tini delle due serie debbono corrispondersi in modo che ciascuno della serie inferiore possa ricevere il liquido che gli deve venir fornito dal tino sovrastante della serie superiore. Nel suolo è scavato un fosso lungo quanto la serie dei tini di lisciviazione, in cui stanno disposti altri tini semplici C, i quali per buona parte della loro altezza debbono sporgere sul livello del suolo. Questi sono destinati a ricevere il liscivio.

Le ceneri devono dapprima essere passate al setaccio, con che se ne tolgono i carboni ed i pezzi di legno non perfettamente bruciati.



fig. 276

dei quali si trae profitto come di combustibile nella officina. Cuopronsi i falsi fondi dei tini lisciviatori con un sottile strato di paglia, sul quale poi si pongono le ceneri, le quali vogliono essere distese in letto uniforme, leggermente umettate con acqua, ed alquanto compresse, specialmente sullo strato di paglia summenzionato; questa precauzione è necessaria perchè la lisciviazione succeda regolarmente e l'acqua non si faccia false vie. Compiuta la carica dei tini si dà cominciamento alla lisciviazione. Perciò si versa alquant'acqua nel primo tino A della serie superiore, e si raccoglie il liscivio che fluisce per la chiave *a*, il quale, così ottenuto, è una soluzione concentrata bastantemente, perchè possa portarsi direttamente nelle caldaie evaporatrici.

Dopo l'uscita di questa prima soluzione si versa nel medesimo tino nuova quantità d'acqua, a cui le ceneri non ancora esaurite cedono una nuova proporzione di materia solubile: la soluzione che ora si consegnisce debole assai, vuol essere portata a maggiore ricchezza; perciò essa si fa fluire nel tino B, il quale trovasi il primo della serie inferiore, e soggiace perciò al tino già due volte lisciviato. Quivi essa attraversando ceneri ancor vergini si carica di sali solubili a segno da poter essere portata nelle caldaie evaporatrici, e si raccoglie dalla chiavetta *b* nel vaso C. Terminato l'efflusso di questa soluzione, si versa nuova acqua nel tino A, e si fa colare nel tino B affine di esaurire, per quanto è possibile, le ceneri ancora in essi contenute: ciò, mal-

grado la soluzione, riesce troppo debole perchè giovi evaporarla nelle caldaie; onde, raccolta nel vaso C, la si porta nel tino dell'ordine superiore che trovasi immediatamente accanto ad A: quivi essa liscivia ceneri nuove, e si fa densa abbastanza per essere portata nelle caldaie ad evaporarsi. Così si procede facendo in modo che le acque di lisciviazione si raccolgano sempre dopo aver attraversate ceneri vergini.

Dai tini, già parecchie volte lisciviati, si tolgono le ceneri quando si riconosce che esse non cedono più nulla di solubile, e ad esse si sostituiscono nuove ceneri.

L'operazione, condotta così metodicamente, procura risparmio considerevole di tempo e di mano d'opera.

La lisciviazione si pratica ora con acqua fredda, ora con acqua bollente.

Nel primo caso rimane nelle ceneri una parte della potassa combinata con acido solforico che si può da ultimo esportare con lisciviazioni eseguite con acqua bollente.

Nel secondo caso si ottiene maggior copia di materie sciolte, ma un prodotto più impuro, il quale tuttavia torna giovevole per alcuni impieghi, ai quali la potassa si destina.

§ **1244**. — Il liquido ottenuto per mezzo della lisciviazione, si giudica abbastanza concentrato per essere evaporato quando contiene da 20 a 25 % di materie saline sciolte.

Se meno ricche fossero le soluzioni, si avrebbe troppo grande consumazione di combustibile nella loro evaporazione.

Questa operazione si eseguisce in grandi caldaie che si scaldano sovra un apposito focolare; la disposizione di quelle e di questo si scorge nelle figure 277, 278.

La lettera A (fig. 277) indica una caldaia quadrata, costrutta con lastre di ferro, a sponde poco alte, a fondo orizzontale, od alquanto incavato nel mezzo. Essa è appoggiata sopra i piccoli pilastrini *a a a* (fig. 278) e sui piedritti C C C; gli spazi *c c c*, compresi tra questi sostegni, formano altrettanti condotti, pei quali deve passare la fiamma del combustibile. Due focolari, muniti ciascuno di graticola *r*, sono stabiliti sotto la caldaia: essi sono separati da un muricciuolo *d*, il quale divide in due parti eguali lo spazio sottostante alla caldaia. La figura 278 mostra chiaramente che la fiamma che si genera sulla graticola percorre, insieme coll'aria bruciata, il suo cammino verso

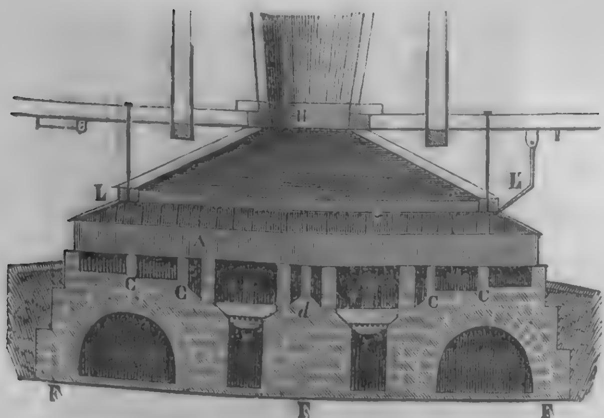


fig. 277

la parte posteriore del forno, che poi passando per gli spazi compresi tra i muricciuoli *b b*, essa ritorna in sul davanti del forno, quindi ancora una volta verso la parte opposta, dove i prodotti della combustione imboccano aperture stabilite in *e e*, e si avviano per un canale che li conduce a disperdersi pel cammino. Questa disposizione procura un utile impiego del calore, ed un riscaldamento uniforme della caldaia, con economia di combustibile.

Affinchè l'evaporazione della soluzione di potassa riesca spedita, giova far sì che i vapori acquosi non soggiornino sulla caldaia, ma ne vengano esportati da una corrente d'aria. A tal uopo conviene la disposizione rappresentata nella figura 277. Essa consiste in ciò che si copra la caldaia di una cupola formata di tavole di legno, la quale sostenuta da staffe di ferro che si fissano alla travatura dell'officina, discende allargandosi fino agli orli della caldaia; nella sua parte inferiore, e tutto in giro essa è munita d'imposte L L, mobili su d'una cerniera orizzontale, le quali si possono a volontà aprire siccome si scorge nella figura, e ciò perchè l'aria si rinnovi sulla soluzione che si evapora. Alla parte sua superiore in H, si apre la cupola in un cammino, pel quale il vapore acquoso vien disperso.

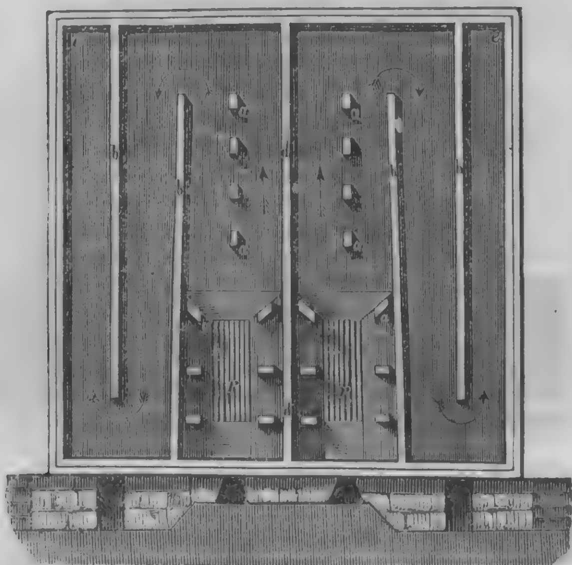


fig. 278

Ad ottenere il più utile impiego del combustibile, giova che i prodotti della combustione, dopo essere usciti dal forno di cui abbiamo detto finora, vengano condotti sotto una seconda caldaia, la quale serve in tal modo a riscaldare col calore perduto le soluzioni di potassa, colle quali si alimenta la caldaia precedentemente descritta.

L'evaporazione della soluzione di potassa vuol essere condotta rapidamente in sul principio: a misura che l'acqua si disperde, si aggiungono nuove porzioni di soluzione, e si continua con questo tenore, finchè la soluzione siasi fatta densa, e che una goccia di essa cadendo su d'un corpo freddo si rappigli in una massa cristallina. Si cessa allora dall'aggiungere nuova soluzione e si continua con moderato calore l'evaporazione; si ottiene così una massa, la quale contiene ancora il 6 % incirca d'acqua, che aderisce al fondo della caldaia, e che è colorata in nero-bruno da materie organiche. Il pro-

dotto così ottenuto, *potassa greggia* o *flusso*, si distacca con mezzi meccanici; quindi si continua l'operazione caricando la caldaia con nuova soluzione.

Ad impedire che la materia aderisca alle parti della caldaia, conviene agitarla continuamente durante l'essiccamento: così operando si conseguisce un prodotto contenente maggior proporzione d'acqua, ma si preservano le pareti della caldaia dai guasti che le violenze meccaniche vi potrebbero cagionare.

Se a vece di operare siccome fu detto, si concentrano le soluzioni fino a grado conveniente, poi si abbandonano al raffreddamento, queste depongono sotto forma di cristalli il solfato di potassa, che può separarsi decantando l'acqua madre, la quale evaporata quindi nella caldaia, fornisce un carbonato di potassa più puro: il solfato di potassa ha applicazioni nell'industria chimica, e ragguardevole valore in commercio: la potassa così purificata riesce più accetta a quei fabbricanti, i quali pei loro usi hanno mestieri di carbonato non contenente solfato.

§ **1245.** — La materia salina, detta anche *il salino* (*salin* dei Francesi), tolta dalla caldaia, contiene, come dicemmo, acqua e materie d'origine organica che la colorano in nero-bruno. Cotesto prodotto non è ancora commerciale, e vuol essere assoggettato ad una operazione di torrefazione, la quale si eseguisce in un forno a riverbero, o forno a calcinazione, che è rappresentato dalla figura 279. Esso ha due focolari *a a* coi loro cenerai *b b*. I due focolari sono separati dal suolo del forno *c* col mezzo dei due sepimenti *t t* di ferro. Il fumo ed il vapore acquoso escono per la porta stessa per cui s'introduce la materia da calcinare. Sotto il suolo trovasi un vano *h*, il quale non ha altro scopo che quello di tenere più asciutto il suolo medesimo, scemandone la spessezza. Sopra l'area del forno trovasi uno spazio *e*, che si scalda col calore del vôlto; esso non serve ad uso speciale, e può sopprimersi. I due spazi sopraddetti hanno il vantaggio di scemare la spesa della costruzione del forno, rendendo minore la quantità di materiale da impiegarsi.

Il combustibile collocato sulle graticole *a a* ardendo mercè la corrente d'aria che gli è fornita dai cenerai, genera fiamma la quale diretta dal vôlto del forno viene a lambire e riscaldare la potassa che si carica sul suolo *c*.

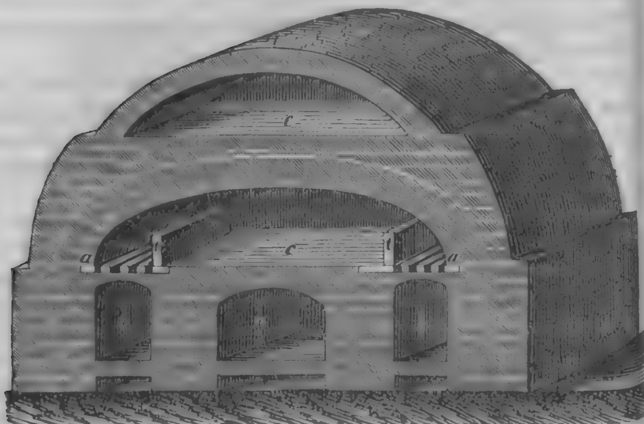


fig. 279

Il combustibile che meglio si conviene per questa operazione è il legno secco, diviso in piccole schegge, il quale arde con fiamma lunga e vivace.

Il forno dev'essere riscaldato convenientemente prima che vi s'introduca la carica di potassa da calcinarsi. È pure precauzione da seguirsi quella di non lasciare aperto il forno più del dovere quando terminata la calcinazione di una prima carica, si estrae la sostanza calcinata, ed altra se ne sostituisce.

Si comincerà pertanto dal riscaldare il forno al calore rosso; quindi vi s'introdurranno da 3 a 4 quintali di potassa ridotta in pezzi. Questa se ricca d'acqua di cristallizzazione, ordinariamente si fonde, poi si rigonfia spumeggiando: è necessario in tal caso condurre il calore con grande lentezza, e favorire il disperdimento dell'acqua col rimestare continuamente la massa salina. Dopo un'ora di tempo all'incirca l'acqua trovasi discacciata per intero, ed a questo punto torna necessario elevare maggiormente il calore del forno, perchè la massa si porti a roventezza, sicchè le materie carbonose ed organiche contenute nella potassa vengano bruciate. La massa fortemente riscaldata si accende, arde con fiamma azzurrognola, si annerisce, ma poi

dopo si fa bianca per compiuta distruzione delle materie carbonose. A questo punto essa si può estrarre dal forno: quindi si abbandona al raffreddamento, e s'introduce, già fredda, in recipienti che possano chiudersi esattamente, perchè la potassa non assorbisca acqua dall'atmosfera. Nella calcinazione la potassa greggia perde da 15 a 20 °/₀ del suo peso.

È precauzione necessaria il badare che la temperatura del forno non ascenda rapidamente a tal grado da portare la potassa a fusione, quando ancora rimangono materie carbonose a distruggere: se così si facesse la combustione di queste riuscirebbe imperfetta; il carbone che esse lasciano, protetto dalla materia fusa, non sarebbe tocco dall'ossigeno atmosferico e rimarrebbe inalterato. Questo accidente accade facilmente quando la potassa contiene molti cloruri.

La potassa calcinata nel modo descritto si mostra come una massa salina dura, leggera, granosa, porosa, bianca, ma con una tinta volgente ora al grigio, ora all'azzurro od al giallo; spesso questi colori si osservano qua e là dispersi nella massa stessa. Cagione della tinta bigia è la presenza di alquanta materia carbonosa; la tinta gialla proviene da ossido di ferro. Quanto alla tinta azzurrognola essa dipende da formazione d'alquanto manganato di potassa.

§ **1246**. — I residui delle ceneri, che come insolubili restano nei tini di lisciviazione, contengono silicato di potassa: col lungo rimanere in contatto dell'aria questo sale si scompone, per l'acido carbonico atmosferico, e si converte in carbonato, che colla lisciviazione si può esportare. La quantità di questo prodotto riesce tuttavia scarsa. Gioverebbe pertanto tenere le ceneri per lungo tempo esposte all'aria umida prima di lisciviarle: il prodotto loro in potassa si troverebbe sensibilmente accresciuto.

Ad ogni modo, la parte insolubile delle ceneri lisciviate, serve ancora alla preparazione del vetro verde. Essa può adoprarsi con vantaggio nell'agricoltura come mezzo di concimazione dei terreni.

§ **1247**. — Al modo di procedere che abbiamo descritto è simile quello che si segue in Russia (Nischner, Novogorod, Kasan), dove i contadini stessi attendono a questa fabbricazione. Le materie prime, delle quali essi si servono, sono le piante erbacee che vegetano spontaneamente nelle steppe, e che essi abbruciano di proposito: le ceneri di queste, alle quali si aggiungono quelle dei focolari domestici, sono per due volte lisciviate: il liscivio si evapora in cal-

daie di rame, a fuoco di paglia, finchè col raffreddamento cristallizzi: allora s'introduce in botti di legno e vi si chiude.

Il carbonato di potassa vi si rappiglia in cristalli bruni, i quali, separati dall'acqua madre, si calcinano poi in un forno a riverbero analogo a quello che già abbiamo descritto. Non è a negarsi che la potassa così preparata deve riuscire più pura di quella che si ricava dalla diretta evaporazione del liscivio di ceneri. Buona parte dei sali stranieri rimane nell'acqua madre.

§ 1248. — **Estrazione della potassa dalle fecce del vino.** — Il vino, col lungo conservarsi entro le botti, vi depone una feccia la quale è una mescolanza di parecchi sali, ma specialmente di bitartrato di potassa, di tartrato di calce, insieme con materia colorante. Questo sedimento raccolto accuratamente, e separato per decantazione dal vino che ancora vi è mescolato, s'introduce entro sacchi di tela e si comprime in modo da scacciarne la massima parte del liquido. Ogni sacco può contenere da 18 chilog. incirca di materia. Quando questa è bastevolmente compressa, si estrae dai sacchi che la contengono. Essa ha allora la forma di pani rettangolari sottili: questi si piegano a guisa di semi-canali, e si pongono colla parte convessa rivolta in alto, sopra tavole di legno, sulle quali esse si abbandonano in luogo secco ed ai raggi del sole, dove si essicano compiutamente; il che si riconosce all'essere essi diventati fragili e facili a polverizzarsi. Ogni pane pesa allora 3 chilog. incirca. A questo punto la materia è atta ad essere bruciata. Questa operazione si eseguisce all'aperto, sopra di un'area ben battuta, la quale, perchè non si sperdano le ceneri, si circonda di un piccol muricciolo a secco, alto 25 centimetri incirca, e fatto con mattoni. L'area così circoscritta ha circa 2 metri di diametro. Nel centro di questa si comincia a porre un piccol fascio di legno minuto, a cui si appicca il fuoco, e che poi si circonda di 20 pani incirca, i quali si accendono: quando la combustione di questi è in piena attività, altri pani si aggiungono, e così si procede finchè tutta la massa si è fatta ardente. Uopo è por mente a che la combustione non si faccia troppo violenta, perchè una troppo forte corrente d'aria non cagioni perdita di materia. 3000 chilog. di feccie di vino secche, danno 500 chilog. di ceneri. Queste prendono il nome di *allume di feccia* (presso i Francesi *cendres gravelées*).

Questo prodotto è più ricco in potassa che non sono le ceneri dei vegetali: esso è bianco, con macchie azzurre o verdi: il suo sapore

è assai caustico e pungente. Se ne può estrarre colla lisciviazione il 50 % di buon carbonato di potassa, il quale si può convertire in prodotto commerciale procedendo nello stesso modo che fu già descritto (§ 1244).

Questa sorta di potassa si fabbrica specialmente nei paesi dove la viticoltura è assai estesa, e dove le fecce del vino prendono per la loro quantità una ragguardevole importanza.

§ **1249.** — **Composizione delle potasse del commercio.** — La potassa del commercio non è mai compiutamente solubile nell'acqua, sia perchè nella lisciviazione delle ceneri non si può sempre evitare che alquanto delle materie loro insolubili vengano trascinate col liscivio, sia perchè nella calcinazione stessa che si eseguisce nel forno superiormente descritto (§ 1245) si mesce con essa alquanto delle ceneri del combustibile impiegato al riscaldamento.

Nella loro parte solubile s'incontrano i sali seguenti:

Carbonato di potassa neutro;
Solfato di potassa;
Cloruro di potassio;
Silicato di potassa.

A questi sali spesso si trovano uniti:

Carbonato di soda;
Fosfato di potassa;
Solfuro di potassio;
Manganato di potassa;
Bicarbonato di potassa;
Potassa caustica;
Bromuro di potassio;
Materie organiche.

Nella parte insolubile delle potasse trovansi sempre acido silicico, talvolta silicato e fosfato di calce, carbonato di calce, fosfato e carbonato di magnesia, sesquiossido di ferro, protossido di manganese, allumina, sabbia, frantumi di carbone.

La potassa che più spesso contiene potassa caustica è quella d'America, in virtù di addizione di calce caustica alle ceneri durante la lisciviazione.

Il solfuro di potassio si genera durante la calcinazione del salino, in virtù dell'azione riducente del carbone e delle materie organiche sul solfato di potassa.

Il bicarbonato di potassa si trova nelle potasse a lungo conservate, le quali perciò hanno potuto assorbire acido carbonico dall'aria: questo assorbimento si fa più facilmente se l'aria sia umida (1).

Si distinguono in commercio le potasse col nome per lo più che ne indica la provenienza. Così si conoscono le potasse di Russia, di Polonia, di Pomerania, di America, di Toscana ecc.

Prende il nome di *perlassa* (2) comunemente la potassa granulata d'America: essa è alquanto azzurrognola o verdognola (manganato di potassa).

La composizione delle potasse varia grandemente. Vauquelin analizzò parecchi di questi prodotti, di provenienze diverse, e vi rinvenne le seguenti composizioni (3).

(1) Nella potassa di Kasan trovò Hermann la seguente composizione

Parte solubile.		
Acido carbonico	27,790	
Potassa	47,455	
Soda	2,730	
Solfato di potassa	17,062	
Cloruro di potassio	3,965	
Bromuro di potassio	tracce	
Fosfato di potassa	0,443	
Acido silicico	0,344	
	99,789	99,789
Parte insolubile.		
Calce	0,054	
Allumina	0,012	
Acido manganico	0,013	
Acido silicico	0,132	
	0,211	0,211
		100,000

(2) *Perl-Ash* è nome inglese che significa *cenere perlata.*

(3) Queste analisi non si possono considerare come compiute, ma tuttavia danno un concetto delle diversità di composizione a cui accenniamo.

Potassa di

	Russia	America	Perlassa	Treveri	Danzica	dei Vogesi
Potassa...........	67,02	74,39	65,45	62.50	52,34	38,54
Solfato di potassa	5,65	13,37	6,94	14,32	13,19	12,85
Cloridrato di potassa...........	0,43	1,74	0,35	3,83	1,22	1,39
Residuo insolubile	4,86	0,17	0,52	2,08	6,86	2,95
Acido carbonico ed acqua......	22,04	10,33	26,74	17,27	26,39	44,27
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Da questi numeri apparisce quanto possa variare il valore reale di una potassa, in dipendenza della maggiore o minore proporzione di ossido di potassio che essa contiene. Diremo più sotto dei procedimenti di alcalimetria, dei quali abbiam già esposte le basi nel vol. II, §. 591, e delle loro applicazioni alla determinazione del titolo delle potasse.

§ 1250. — Estrazione della potassa dalle melasse delle barbabietole. — Nella parte di quest'Opera che sarà consacrata alla *Chimica organica*, diremo della estrazione dello zucchero dalle radici delle barbabietole, dei procedimenti che per essa si seguono, e dell'utile impiego che si fa dei residui di cotesta fabbricazione.

Possiam tuttavia dir già fin d'ora, che nella parte non cristallizzabile del suco di barbabietola (melassa), si trova, insieme a molte sostanze saline, un'assai ragguardevole proporzione di potassa. Di questa materia complessa si trae utile partito, convertendo lo zucchero in alcool, che si estrae quindi con procedimenti di distillazione. La feccia superstite negli alambicchi (vinaccia, *vinasse* dei Francesi), si evapora entro caldaie, fino a consistenza di sciroppo, cioè finchè segni 26° all'areometro.

Durante quest'operazione si separa dal liquido solfato di calce che si precipita: la separazione di questo sale si continua nei serbatoi, nei quali il liquido stesso si abbandona a raffreddamento. Questo, reso limpido, e colorato in bruno da materie organiche, si porta in un forno a riverbero, nel quale si evapora a secco: durante quest'ope-

razione, le materie organiche si scompongono e bruciano con fiamma, lasciando un residuo salino nero, che si estrae dal forno e s'introduce in recipienti, che si chiudono, perchè cessi la combustione della materia carbonosa. La massa salina così ottenuta rappresenta il quinto del peso del liquido che segnava 26° all'areometro. Esso contiene carbonato di potassa, carbonato di soda, cloruro di potassio e solfato di soda (1). Ad estrarne la parte solubile lo si sottopone ad una lisciviazione metodica, la quale può effettuarsi, vuoi coll'apparecchio che già abbiamo descritto discorrendo dell'estrazione della potassa dalle ceneri, vuoi con altro più complicato che verrà descritto quando parleremo della fabbricazione della soda artificiale. Si ottengono con questa operazione: 1° soluzioni concentrate segnanti 40° all'areometro di Baumé; 2° soluzioni meno ricche segnanti in media da 25 a 27°. Queste provengono da materie già state esaurite colle prime acque di lisciviazione. Le soluzioni più concentrate, quelle cioè che segnano 40° all'areometro, si evaporano entro caldaie a larga superficie e poco alte, finchè segnino 45°, quindi si versano entro apparecchi o serbatoi refrigeratori, nei quali esse abbandonano per cristallizzazione un'assai grande quantità di cloruro di potassio.

Le acque madri separate dal sale succennato, si riportano in una caldaia, nella quale si concentrano, finchè segnino 50° all'areometro. Quindi versate in vasi refrigeratori, forniscono, per raffreddamento, un doppio carbonato, di soda e di potassa, con carbonato di potassa in eccedenza. L'acqua madre residua da questa cristallizzazione, ricca assai in carbonato di potassa, si evapora a secco entro caldaie a largo fondo, agitando e rimestando continuamente la massa salina, la quale quindi si porta in un forno a riverbero, in cui si calcina, siccome fu detto a § 1245. In tal modo si conseguisce una potassa greggia (*salin*) di bellissimo aspetto e di buona qualità.

Il cloruro di potassio che si separò per prima cristallizzazione, si lava con poca acqua fredda, poi si pone a seccare. Esso, o vien ven-

(1) Le analisi di Dubrunfaut dimostrarono che la massa salina di cui discorriamo, contiene:

da	7 a	11	di solfato di potassa
	20	17	di cloruro di potassio
	27	45	di carbonato di potassa
	25	34	di carbonato di soda.

duto quale è, ovvero si tratta con acido solforico per prepararne acido cloridrico e solfato di potassa.

L'acqua di lavatura del cloruro di potassio, adoperata in parecchie operazioni successive, si unisce ai liscivii di carbonato di potassa greggio segnanti 40° all'areometro, e con essi si lavora come già abbiam detto.

Il carbonato doppio di potassa e di soda che, come dicemmo, si separa in cristalli dopo il cloruro di potassio, si ridiscioglie nell'acqua a caldo; la soluzione fornisce, col raffreddamento, ancora un misto dei due carbonati, in cui tuttavia predomina il carbonato di soda. Questo si porta in una caldaia, nella quale vien riscaldato, sicchè si faccia liquido: esso depone in questa maniera gran parte del carbonato di soda, sotto forma di precipitato cristallino; l'acqua madre, che da questo si separa, è ricca di carbonato di potassa; essa si aggiunge alle soluzioni più sopra accennate, segnanti 50° all'areometro, e dalle quali si estrae il salino purificato.

Il carbonato di soda che si precipita nell'operazione suddescritta, si secca, e si pone in commercio.

Le soluzioni segnanti 25° a 27° dell'areometro, contengono solfato di potassa e cloruro di potassio, misti a carbonato di soda e di potassa: esse si evaporano e si concentrano finchè segnino 40°; durante la concentrazione esse abbandonano solfato di potassa, il quale si lava con acqua fredda, e può quindi porsi in commercio. L'acqua madre si evapora ancora, e quando segna 50°, fornisce cloruro di potassio. Finalmente il liquido superstite a queste cristallizzazioni evaporato fino a 50°, fornisce carbonato doppio di soda e di potassa, che si lavora come già fu indicato.

La composizione dei carbonati di potassa e di soda, che si estraggono dalle melasse delle barbabietole, si rappresenta in media dai numeri seguenti:

	Potassa	Soda
Solfato di potassa	1,197	0,896
Cloruro di potassio	4,160	10,400
Carbonato di { potassa	76,440	7,410
Carbonato di { soda	16,330	59,000
Acqua	0,600	21,400
Sostanze insolubili e perdita . . .	1,149	0,894

§ **1251. — Fabbricazione del carbonato di potassa col mezzo del solfato di questa base.** — Tuttochè il solfato di potassa riceva nella industria chimica utili applicazioni, riesce tuttavia ben sovente conveniente il convertirlo in carbonato. Questo scopo si conseguisce assai facilmente seguendo il metodo che si pratica per la fabbricazione della soda artificiale, metodo di cui discorreremo tra poco in modo particolareggiato. Infatti il solfato di potassa calcinato a conveniente temperatura misto con carbonato di calce e carbone, si converte in carbonato di potassa, che si ricava dalla massa così ottenuta, col mezzo della lisciviazione.

Carbonato di Soda.

§ **1252.** — Abbiamo tenuto discorso di questo sale nel II volume di questo Manuale, § 464 e seguenti, riserbandoci di esporre a miglior tempo la preparazione industriale di questo sale. Giova ora svolgere alquanto minutamente questo argomento.

§ **1253. — Estrazione del carbonato di soda dalle ceneri delle piante vegetanti sui littorali marittimi.** — Sulle sponde del mare, o spontaneamente o per coltivazione appositamente condotta, vegetano piante, le quali assimilano la soda, di cui abbonda il suolo che le nutrisce. Da lungo tempo usasi abbruciare siffatte piante per estrarne le ceneri, le quali si conoscono in commercio e nella pratica delle chimiche manifatture sotto il nome di *sode naturali*.

Coteste piante appartengono a generi diversi, *chenopodium*, *atriplex*, *salsola*, *salicornia*, *reaumuria*, *nitraria*, *tetragonia*, *mesembrianthemum*.

In Francia, e nelle regioni di Narbona e di Aigues-Mortes, sono adoperate a quest'uopo specialmente le piante che i botanici designano coi nomi di *salsola kali*, *salsola-tragus*, *salicornia annua*. Esse forniscono le sode che il commercio conosce sotto le denominazioni di *salicor* (soda di Narbona) e di *blanquette* (soda di Aigues-Mortes) e le quali contengono mediamente da 14 a 15 % di carbonato di soda.

Prende pure il nome di *blanquette* una soda greggia che si prepara tra Aigues-Mortes e Frontignan coll'incenerimento di molte piante

marittime, appartenenti ai generi *salsola, salicornia, atriplex, statice*. Povera di carbonato di soda (da 3 ad 8 %), essa contiene molto sale marino.

Una specie di salsola, chiamata *barilla*, si coltiva sopra le coste di Spagna; essa fornisce una soda molto stimata in commercio, ed a cui si dà il nome eziandio di barilla, ovvero di *soda d'Alicante, di Cartagena, di Malaga*. È questa una tra le sode commerciali più pregevoli, poichè contiene da 25 a 30 % del suo peso di puro carbonato di soda secco.

L'isola di Teneriffa fornisce al commercio una soda di buona qualità, la quale proviene dall'incenerimento di una pianta che spontanea vi cresce ed abbondante, il *mesembriantemo cristallino*, pianta, le cui foglie ed i cui fusti si mostrano coperti di vescichette trasparenti: queste sono piene turgide di soluzione d'ossalato di soda, il quale, quando la pianta si riduce a cenere, si cangia in carbonato.

Questa pianta coltivata nel continente è ricca d'ossalato di potassa, ed abbruciata fornisce carbonato di potassa.

Nell'isola di Sardegna la *salsola-soda*, detta anche semplicemente *soda*, si coltivò con successo. Nelle vicinanze di Quartu e di Oristano questa coltivazione ha un'importanza assai rilevante. Bruciasi la pianta sul campo stesso che la produce, e vi si aggiungono ancora altre specie di salsola che spontaneamente vegetano presso gli stagni salsi, e sulle sponde del mare (*salsola-tragus, salsola-kali*) (1).

§ 1254. — La preparazione delle ceneri delle piante sodifere si eseguisce per lo più all'aria aperta. Tagliansi le piante prima che sian giunte al termine della loro vegetazione, ed abbandonate sul terreno si lasciano seccare, quindi si ammucchiano, e si conservano finchè si sia fatta bastevole provigione per procedere all'incenerimento.

Per tal uopo si scava nel suolo ben secco una fossa circolare di 1 metro od 1,50 di diametro, profonda 1 metro all'incirca: in essa si accendono alcune tra le piante più secche, alimentandosi quindi il fuoco colle altre piante, le quali a poco a poco si aggiungono. In questa operazione è mestieri che l'aria affluisca facilmente alla ma-

(1) Queste poche righe sulla preparazione della soda in Sardegna, sono tratte dall'opera del conte Alberto della Marmora, *Voyage en Sardaigne*, 1839. Da quest'opera medesima risulta che la Sardegna esportò, nei 10 anni 1827-1836, collettivamente per 463,974 fr. di soda.

teria combustibile; senza questa precauzione rimangono nelle ceneri residui incombusti. È tuttavia opportuno evitare una troppo violenta corrente d'aria che trascinerebbe con sè una parte del prodotto. L'operazione si sospende allorchè la fossa è piena a $^2/_3$ all'incirca.

Le ceneri che per tal modo si ottengono sono agglomerate e coerenti. Dopo il raffreddamento esse si rompono a colpi di martello, e si ripongono entro barili, pronte ad essere poste in commercio.

Le sode preparate nel modo anzidescritto, hanno tutte l'aspetto di materie semi-fuse, o scorificate. Specialmente si mostrano con tale apparenza le barille di Alicante, Malaga, Cartagena, le quali sono di color bigio cinereo-scuro, dure, compatte. Le migliori tra le sode di Alicante, chiamate *sode dolci* (*soudes douces*), sono uniformi nella loro massa, e regolarmente fuse. Altre di minor pregio, che diconsi *sode miste* (*soudes mélangées*), sono di colore più fosco, meno dense e compatte, più porose. Chiamansi *bourde* altre sode di terza qualità, men buone delle precedenti, nelle quali si trovano ancora frantumi di piante solo carbonizzate.

Le piante delle quali abbiam fatto cenno finora, e dalle quali per l'incenerimento si estrae la soda, hanno la facoltà di scomporre il cloruro di sodio, ed assimilarsi la soda, la quale satura in esse acidi di origine organica. Questa è la ragione per cui le loro ceneri forniscono più o meno abbondante carbonato di soda, misto con altri sali.

§ **1255**. — La soda greggia preparata nel modo descritto, è una mescolanza di molti materiali: in essa si rinvengono in proporzioni variabili

1° Materie solubili ...
- acido carbonico
- » solforico
- » iposolforoso
- solfuro di sodio e di potassio
- ioduro »
- bromuro »
- cloruro »
- ferrocianuro di sodio e di potassio

2° Materie insolubili.
- carbonato di calce
- fosfato di calce
- solfuro di calcio
- magnesia
- allumina
- silice
- solfuro di ferro
- residui di carbone

Da questi prodotti dell'incenerimento delle piante sodifere si può ottenere, col mezzo della lisciviazione, una soluzione, la quale contiene essenzialmente il carbonato di soda.

I fabbricanti di saponi, mescolando le sode medesime ridotte in frantumi con calce viva, o lisciviando il miscuglio con acqua bollente, si procacciano spesse volte un liscivio caustico, di cui si servono nelle operazioni di saponificazione.

Le soluzioni di carbonato di soda ottenute colla lisciviazione delle sode greggie di migliore qualità, forniscono, per opportuna concentrazione e successivo raffreddamento, il carbonato di soda cristallizzato.

Le sode greggie meno ricche di carbonato, s'impiegano specialmente nella fabbricazione dei vetri d'inferiore qualità, quale il vetro verde delle bottiglie ecc.

§ 1256. — **Estrazione della soda dalle piante marine.** — Dalle piante vegetanti nel mare, o su scogli continuamente bagnati dall'acqua marina, si estrae in parecchi luoghi una soda, la quale troppo è diversa da quella di cui abbiamo parlato finora, perchè le si possa assimilare. Essa infatti non fornisce che proporzioni tenuissime di carbonato di soda, e per l'incontro abbonda di altri sali, quali sono il cloruro di sodio, il cloruro di potassio, i solfati di soda e potassa, ioduri ecc.

Sulle coste della Normandia (dipartimento della Manica) da tempi immemoriali si raccolgono le alghe, i fuchi ed altre piante marine, dette *varech*, che il mare vi spinge co' suoi flutti, o che gli abitanti delle coste stesse vanno a svellere dagli scogli, ai quali esse stanno abbarbicate. Coteste piante, conosciute sotto il nome di *goemon*, si destinano in parte alla concimazione dei terreni coltivi, in parte si seccano al sole e servono alla preparazione della soda, che dal nome delle piante stesse appellasi *soda dei varech*.

L'industria medesima è pure da tempi remotissimi esercitata sulla costa settentrionale dell'Irlanda, ed occidentale della Scozia, e specialmente nelle isole Ebridi, dove essa dà alimento a buon numero degli abitatori di quelle regioni.

Tra le piante marine alcune stanno aderenti agli scogli del fondo del mare e vengono allo scoperto nel tempo della bassa marea. Egli è appunto in questo tempo che gli operai vanno a staccarle e farne fasci, che, legati con funi, vengono poi senza fatica trascinati a riva

nel momento della marea ascendente. Parecchie di queste piante sono munite di vescichette od ampolle naturalmente piene di materie aeriformi, col mezzo delle quali esse stanno galleggianti sull'acqua; questa circostanza rende facile il tirarne i fasci alla sponda.

Altre delle piante marine, distaccate dagli scogli, ed incapaci di galleggiare, si caricano sopra battelli, e con essi alla marea ascendente si portano a riva.

Appartengono le piante che in tali regioni si raccolgono a generi diversi: e sono il *fucus nodosus*, il *fucus serratus*, il *fucus vescicolosus*, la *laminaria digitata*, la *laminaria saccharina*, la *halidrys siliquosa*, l'*alaria esculenta*, la *rhodomenia palmata* ecc.

Di alcune di coteste piante talvolta si separa la parte più fogliacea per destinarla a concimazione dei terreni, mentre i fusti ed i rami si riserbano per l'incenerimento e la preparazione della soda.

Queste piante marine, che gl'Inglesi con nome generico chiamano *sea-weeds*, si espongono all'essiccamento. Per quest'operazione è indispensabile che la stagione corra calda e secca. Se la pioggia sorprende i mucchi di piante raccolte, e per lungo tempo le bagna, queste si corrompono e si rendono inservibili. L'essiccamento richiede ordinariamente due giorni di sole sereno: non è utile che le piante si secchino di troppo, poichè in tal caso la loro combustione procede con troppa rapidità e con perdita di materia.

§ **1257**. — L'incenerimento si pratica su di un'area orizzontale, di forma per lo più parallelogrammica, la quale ha da 4 a 5 metri di lunghezza, e presso a poco 1 metro di larghezza, che si circonda d'un muricciuolo costrutto con pietre, ed alto da 25 a 30 centimetri. Le pietre debbono essere collocate a secco le une sulle altre, in guisa di formare colla loro parte interna un piano verticale: esternamente giova dare al muricciuolo una superficie inclinata a scarpa, perchè maggiore ne sia la solidità. Le pietre inoltre debbono lasciar vani tra di loro, affinchè l'aria possa per questi avere accesso alle piante durante la loro combustione. Gli operai, i quali si adoprano in questo lavoro, hanno cura di stabilire cotesti forni in tal modo, che i lati loro sian rivolti verticalmente nella direzione dei venti dominanti, e ciò affine di facilitare la combustione, ed evitare l'incomodo del fumo.

L'opera dell'abbruciamento riesce semplice: cominciasi dall'accendere nel mezzo dell'area un fuoco vivo d'erbe secche o di paglia

poi si nutrisce la combustione con piante sodifere secche, le quali prontamente si accendono e si riducono a cenere. Terminata quasi la combustione delle prime, nuove piante si aggiungono, e così mano mano si procede finchè l'area è colma di ceneri. Gli operai che assistono a questa operazione hanno cura di regolare la combustione perchè le ceneri non riescano di troppo riscaldate: per ciò essi moderano convenientemente l'afflusso dell'aria per gl'interstizii delle pareti, tra le quali si fa la combustione.

L'operazione incominciata al mattino per tempo, si termina al cadere del sole. Le ceneri riescono fuse e quasi coll'aspetto di scorie.

Terminata l'operazione si distrugge il piccolo edifizio in cui questa si eseguì, ed i materiali s'impiegano alla costruzione delle pareti di un nuovo forno.

La cenere, o soda greggia (chiamata *kelp*), si rompe in grossi pezzi, i quali si raccolgono in mucchi, che poi si coprono con foglie e con erbe che li proteggano, per quanto è possibile, dalle ingiurie atmosferiche, ma specialmente dalla pioggia. Cotesta precauzione torna indispensabile quando vogliasi conservare alla soda dei *varech* il valore che le impartiscono i sali di potassa (specialmente il cloruro di potassio) ed il ioduro di sodio. Una soda che sia rimasta per lungo tempo esposta alla pioggia, o solo anche all'aria umida, trovasi grandemente deteriorata.

§ **1258**. — Le sode dei *varech* sono, come già accennammo, assai lontane, quanto alla loro composizione, da quelle che si estraggono dalle salsole, dai mesembriantemi e simili. Esse non contengono talvolta che tracce di carbonato di soda, al più 2 %. I sali che le costituiscono sono il cloruro di sodio, il cloruro di potassio ed il solfato di potassa. Inoltre esse contengono ioduri e bromuri.

In genere si può dire che le sode dei *varech* forniscono da 35 a 75 % del loro peso di sali solubili. Le materie insolubili ascendono pertanto da 25 a 67 %. Queste sono costituite da carbonato di calce, ossisolfuro di calcio, fosfato di calce, fosfato di magnesia, silice, carbone (1).

(1) In alcune specie di sode dei *varech* d'Irlanda la proporzione di materie insolubili si rinviene maggiore, perciocchè loro si aggiungono, per frode, sostanze terrose.

Il celebre chimico italiano, il sig. Malagutti, determinò la proporzione dei sali

Anticamente le sode dei *varech* s'impiegavano esclusivamente nella fabbricazione del vetro d'inferiore qualità. Più tardi si riconobbe l'opportunità di separare gli uni dagli altri i sali solubili di potassa e di soda che esse contengono, ed acconciarli così a servire a parecchie manifatture, quali le fabbricazioni del nitro, dell'allume, dei vetri più pregiati. Egli è appunto nel tentare questa operazione che Courtois scoperse nel 1812 il iodio.

Descriveremo qui sommariamente le operazioni che si eseguiscono nelle officine di Francia e d'Inghilterra per la separazione dei sali dalle sode dei *varech*.

§ **1259.** — Le sode gregge sono dapprima sottoposte ad una lisciviazione, operazione che ne toglie i sali solubili. Nelle officine ben condotte questa operazione si fa metodicamente, cioè con procedimento ed apparecchi analoghi a quelli che già furono descritti al § 1243. Parecchi filtri sono disposti in guisa che l'acqua di lisciviazione che si ricava dagli uni passi ad operare la lisciviazione di filtri successivi, ovvero raccolta entro bacini si conduce sui nuovi filtri col mezzo di una pompa. La soda greggia è rotta in pezzi, e di questi si caricano i filtri a $^2/_3$ circa della loro capacità. L'acqua di lisciviazione più concentrata segna 31° all'areometro di Baumé. Si raccolgono quindi acque meno ricche di sali, e segnanti anche solo 19°.

Le soluzioni comprese tra questi limiti estremi si evaporano entro caldaie, le quali sono disposte in guisa che una d'esse essendo scaldata direttamente dal focolare, le altre ricevano il calore perduto di questo. Il liquido da evaporarsi s'introduce nella caldaia più remota dal fuoco, e si fa passare successivamente nelle susseguenti, a misura che esso acquista in densità. Durante l'evaporazione queste soluzioni depongono alquanto sale marino. Convenientemente concentrate esse

solubili che si contengono nelle ceneri di alcune piante marittime, e trovò i seguenti numeri:

Fucus canaliculosus	75 °/o
» *vesciculosus*	53
» *nodosus*	62
» *serratus*	41
Ulva compressa	41
Fucus ceramoides	35

s'introducono in recipienti di legno intonacati di piombo, nei quali esse depongono, per raffreddamento, cloruro di potassio.

Le acque madri si raccolgono e si sottopongono a nuova evaporazione, durante la quale esse forniscono cristalli minuti di sale marino che si toglie con una scumaruola.

L'acqua madre ora portata a maggiore concentrazione si riversa entro vasi refrigeratori, nei quali essa fornisce nuovo cloruro di potassio. Così si procede ancora ad una terza concentrazione ed a successivo raffreddamento, con che si ottiene nuovamente cloruro di sodio, e cloruro di potassio, con alquanto solfato di potassa.

La materia dei filtri superstite alla prima lisciviazione, si liscivia ancora con acqua: le soluzioni che se ne ricavano, segnanti da 19° a 10°, contengono ancora cloruro di sodio e cloruro di potassio, ma solfato di potassa in maggior proporzione; esse si evaporano non altrimenti che le prime. Durante l'evaporazione esse forniscono un precipitato di solfato di potassa; portate poi in vasi refrigeratori danno cloruro di potassio che si cristallizza, e solfato di potassa che, facendosi aderente alla superficie dei refrigeratori, può facilmente separarsi dal cloruro. Una seconda evaporazione fornisce ancora cloruro di sodio precipitato, e col raffreddamento delle soluzioni concentrate, nuovo cloruro di potassio e nuovo solfato di potassa. Le acque madri di queste soluzioni si uniscono a quelle che si ottennero operando sui primi liscivii.

Si continua frattanto la lisciviazione della soda contenuta nei filtri, finchè le acque più nulla non ne esportano. Le soluzioni deboli (segnanti da 10 a 0°) si destinano a lisciviazione di nuove sode.

I sali così ottenuti si possono depurare con lavature opportune, ovvero con ridiscioglierli e farli cristallizzare.

Il sale marino così ottenuto contiene tracce di ioduri; esso può servire a molti usi, ma non converrebbe adoprarlo nella preparazione delle sostanze alimentari. Potrebbe facilmente depurarsi col ridiscioglierlo a freddo, decantando la soluzione limpida ed evaporandola: questa fornirebbe sale marino in piccoli cristalli e sensibilmente puro.

§ 1260. — In queste evaporazioni, le quali forniscono precipitati salini, s'incontra talvolta qualche inconveniente a cagione appunto del sedimento che si va facendo sul fondo delle caldaie, e che rende ora stentato, ora tumultuoso il procedere della bollizione. L'uso delle scumaruole riesce ben sovente insufficiente a cagione della tenuità

del sedimento. In tali casi giova la disposizione seguente, consigliata da Payen, ed usata altresì nelle officine inglesi (1).

La caldaia evaporatrice B B′ ha una forma emisferica (fig. 280) ed è collocata sopra un focolare in guisa che la fiamma la circondi in

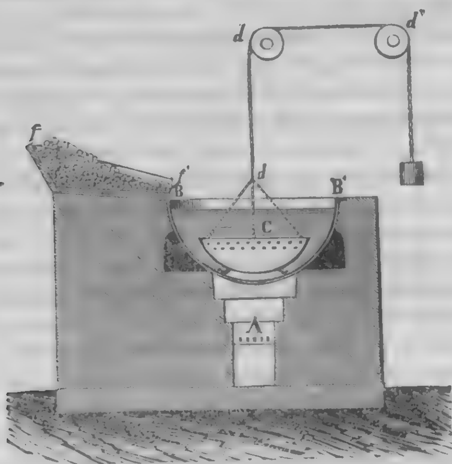


fig. 280

tutto il suo ambito; nell'interno della caldaia s'introduce una coppa C di lastra di ferro munita di tre piedi, i quali la tengono alta di 15 o 20 centimetri dal fondo della caldaia, la quale è piena di soluzione che si concentra. Il movimento del liquido in bollizione porta le particelle saline sull'alto della caldaia e verso la parte sua centrale, cioè sopra la coppa C, nella quale le particelle saline prontamente si depongono. La coppa C è sostenuta da una fune *d d′ d″*, che scorrendo sopra due carrucole porta un contrappeso, col cui mezzo si facilita il sollevamento della coppa quando è piena di sale precipitato. Un piano inclinato *f f* è disposto a lato del forno, e sovr'esso si versa il sale raccolto, affinchè se ne separi l'acqua madre: questa ricade nella caldaia.

(1) Le sode provenienti dalle piante marine incenerite sulle coste occidentali della Scozia, si lavorano quasi tutte nelle officine di Glascow.

§ **1261**. — Col metodo di separazione che venne descritto, si ottiene una separazione quasi perfetta dei sali contenuti nelle sode dei *varech* (1).

Le acque madri restanti dalle operazioni sovraddescritte, contengono carbonato di soda in piccola quantità, ed insieme solfuri, solfito ed iposolfito di soda, insieme a ioduri. Ad esse si aggiunge alquanto acido solforico, il quale scompone i suddetti sali, convertendoli in solfato di soda. Svolgonsi, col riscaldamento, acido carbonico, acido solforoso ed acido solfidrico. La scomposizione vuol essere eseguita sotto la cappa d'un forno munito di corrente d'aria. La proporzione d'acido solforico impiegata dev'essere tale che il liquido prenda solo una leggera acidità; un'eccedenza d'acido solforico, cagionerebbe la scomposizione dei ioduri.

La soluzione si concentra colla bollizione, durante la quale si precipita solfato di soda. Le acque madri rese limpide col riposo si decantano, poi si adoprano per l'estrazione del iodio. Di questa operazione già dicemmo nel I vol. di questo Manuale, § 299.

§ **1262**. — **Preparazione del carbonato di soda artificiale.** — Dopo quanto dicemmo intorno all'estrazione della soda, sarebbe naturale che qui tenessimo discorso della fabbricazione della soda artificiale; se non che questa operazione di chimica tecnica troverà miglior luogo dopo che avremo parlato della estrazione del sale marino.

§ **1263**. — **Potassa fattizia.** — Si dà questo nome ad un prodotto, che essenzialmente non è che una mistura di soda caustica e di sali di questa base. La sua preparazione consiste nello sciogliere il carbonato di soda nell'acqua, quindi aggiungervi alquanta calce per rendere caustica la soda, evaporare la soluzione, aggiungendovi cloruro di sodio, 33 o 40 % della soda secca, e portarla a fusione. Chi

(1) 100 parti di sali solubili della soda dei *varech* risultano da

Cloruro di sodio	44,19
» di potassio	38,81
Solfato di potassa	17

esse forniscono

Cloruro di sodio	46,60
» di potassio	36,76
Solfato di potassa	16,64

primo preparò questo miscuglio, si propose d'imitare col mezzo della soda la *potassa rossa* (1) d'America. Per ciò egli aggiunse alla materia in fusione $^1/_2$ $^0/_0$ di nitrato di potassa, per convertire in solfati i solfuri che potevansi contenere nella soda: poi vi aggiunse 1 $^0/_0$ di solfato di rame. L'ossido di questo si precipita istantaneamente in seno alla materia fusa; allora si rimesta questa con un bastone di legno di quercia: i gas riducenti, che si svolgono dal legno, operano immediatamente la conversione del protossido di rame in sottossido, il quale comunica alla massa salina il colore rosso.

Cloruro di Sodio.

§ **1264**. — Abbiamo già tenuto discorso del sale marino o cloruro di sodio nel II volume di questo Manuale (§ 547), ed accennammo colà alle sorgenti, dalle quali esso si ricava. Giova ora descrivere i procedimenti che per tal uopo si seguono.

§ **1265**. — **Sal gemma.** — Trovasi in alcune regioni il cloruro di sodio accumulato nelle viscere della terra sotto forma di roccia, e prende allora il nome di *sal gemma*. Esso giace costantemente in terreni di sedimento, compagno a strati di argille bigie o rossastre, nelle quali esso è disseminato ora in piccole masse, od in vene, ora in istrati ragguardevoli, ai quali va compagno il solfato di calce, talvolta anidro (2). In alcuni paesi il sal gemma forma immensi depositi, e costituisce montagne intere, dalle quali il sale si estrae in

(1) È questo un prodotto che non s'incontra frequentemente in commercio: esso si preparava altra volta in grande col render caustica una soluzione bollente di carbonato di potassa, aggiungendovi per ogni equivalente di carbonato, 1 eq. di calce; il liquido decantato si evaporava rapidamente in una caldaia, poi si fondeva il residuo in una caldaia emisferica di ferraccio. La potassa fusa si colava entro stampi di ferro, nei quali essa si solidificava. Questa, rotta in pezzi, s'introduceva in barili che chiudevansi con cura. La potassa così preparata era colorata in rosso da sesquiossido di ferro.

(2) Nella valle dell'Isero (Tarantasia), poco lungi da Borgo S. Maurizio, trovasi una roccia di solfato di calce misto a sale marino. Uno scavo vi è praticato, detto *trou salé d'Arbonne*, da cui, nei tempi andati, si raccoglieva acqua ricca di sale marino e solfato di calce.

grandissima copia, talvolta anche con lavori a cielo scoperto. Rinomate sono le miniere di sale che si trovano nei monti Carpazii, tra le quali quelle di Williczka e di Bochnia, e le altre che si coltivano nell'Ungheria e nella Transilvania.

Nelle miniere di sal gemma questo sale si presenta ora cristallizzato in cubi, ora lamellare o fibroso, ora massiccio amorfo, talvolta granoso, trasparente o solo pellucido. Bianco per lo più, esso trovasi tuttavia spesso colorato in bigio, in rosso, in azzurro-pallido, in giallo od in verde, per mescolanza di materie diverse, quali ad esempio, argilla bituminosa, sesquiossido di ferro, ossido di manganese ecc.

Il sal gemma non è cloruro di sodio puro: questo vi è mescolato con proporzioni più o meno importanti d'altri sali, cioè cloruro di potassio, di calcio, di magnesio, solfato di calce e di magnesia, ioduro di sodio, bromuro di magnesio. Le materie bituminose che gli vanno associate, gl'impartiscono spesso il loro proprio odore, sensibile specialmente quando il sale si sottopone a triturazione. I cloruri di calcio e di magnesio, gli danno la proprietà di essere deliquescente.

Il sal gemma si estrae dalla vena con mezzi meccanici. Quello che ha maggior purezza si pone in commercio senza più, e serve bene spesso agli usi di cucina e di tavola, od alla preparazione dei salumi. Quello che è meno puro, sovente si destina ad uso del bestiame, od a far salamoie.

§ **1266** — In parecchie regioni il sal gemma si sottopone ad operazioni di raffinamento, le quali sono semplici assai. Estratto dalla miniera esso si scioglie nell'acqua a freddo, in modo da ottenere soluzioni segnanti 25° all'areometro di Baumé. Per questa operazione s'impiega, quando le circostanze di luogo il permettono, l'acqua d'infiltrazione che si raccoglie nelle parti inferiori della miniera stessa, le quali già contengono sal marino, e segnano da 18 a 22° all'areometro.

Le soluzioni a 25° contengono, oltre al sale marino, anche cloruro di magnesio. A depurarle, loro si aggiunge alquanto idrato di calce, che precipita la magnesia, e si converte in cloruro di calcio, che resta nelle soluzioni: separata la magnesia, si aggiunge al liquido, chiarificato per riposo, alquanto solfato di soda, col cui mezzo si scompone il cloruro di calcio, con precipitazione di solfato di calce, e

formazione di cloruro di sodio che resta nella soluzione. Le soluzioni così depurate servono all'estrazione del sale.

Talvolta a vece di estrarre dalla vena il sal gemma impuro, si prescinde da questa operazione conducendo nella vena stessa acqua dolce, la quale pel soggiorno che essa fa col sale, se ne satura, ed estratta quindi si lavora per l'estrazione del sale. Per tal uopo si pratica nel suolo, e col mezzo di una trivella, un foro o canale verticale, del diametro di 15 centimetri all'incirca, che penetra entro la vena salifera; per esso s'introduce nella vena stessa un tubo di una tromba aspirante di tal grossezza che lasci intorno a sè uno spazio annulare, per cui si possa portare a contatto del deposito salifero un filo d'acqua dolce, che la si conduce dalle sorgenti o dai rivi circostanti. Il tubo suddetto è chiuso al suo estremo inferiore, ma a partir da questo, e sur un tratto di 2 o 3 metri, è traforato da numerosi forellini. L'acqua penetrata in contatto della vena, scioglie il sale marino, e pei forellini summenzionati penetra nel tubo della tromba, e col mezzo di questa viene estratta, per essere sottoposta alle operazioni di purificazione e di concentrazione.

Le soluzioni di sale marino segnanti 25° si assoggettano all'evaporazione. Questa operazione si fa per lo più in una serie di caldaie disposte in guisa che l'impiego del calore riesca economico. Le figure 281, 282 rappresentano una officina destinata a questa operazione.

Le acque salse da evaporarsi si conducono dapprima in una caldaia C di ferro battuto a fondo piano: essa è collocata sopra due altre caldaie minori A e B, ed è riscaldata dal vapore acquoso che si solleva da queste, e che basta a portarvi il liquido a +100°. Questo è condotto quindi nelle caldaie A B: la prima di queste è collocata direttamente sopra un focolare F che vi mantiene il liquido in continua bollizione; la seconda si scalda dal calore perduto del detto focolare. Il vapore che si svolge da queste due caldaie va a lambire il fondo della caldaia C, dove, come dicemmo, la soluzione salina si scalda a +100°. Perchè il vapore che si condensa sul fondo stesso, non ricada in gocciole in A e B, son queste coperte da una specie di tetto *d e d f*, formato di tavole di legno inclinate verso *d*, sulle quali l'acqua cade ed è raccolta da un canaletto che la conduce fuori dell'officina. Le tavole componenti questo tetto sono disposte a scaglia di pesce, e sono separate le une dalle altre da intervalli, pei quali il

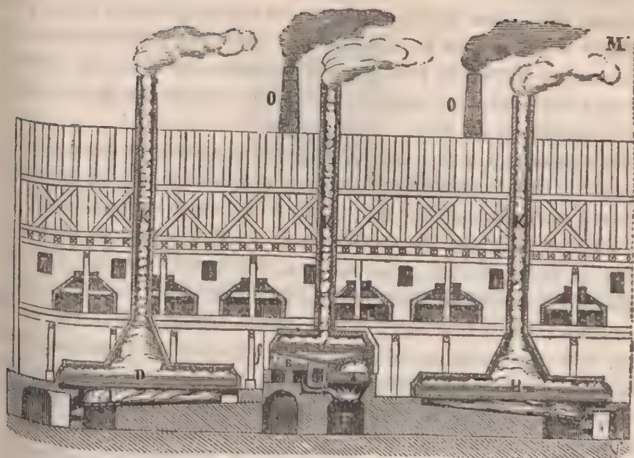


fig. 281

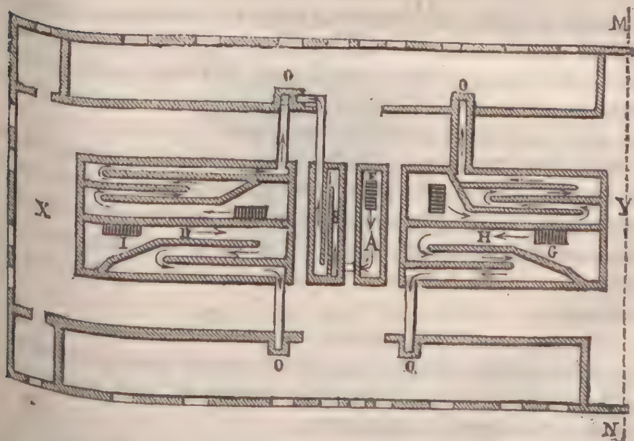


fig. 282

vapore sollevantesi può liberamente passare a lambire il fondo della caldaia C.

Nelle caldaie A e B le acque si evaporano rapidamente. Ad esse, a misura che il loro livello si abbassa, si aggiunge nuova acqua proveniente dalla caldaia C. Quando la concentrazione è giunta a tal segno che si formi una pellicola salina sulla superficie del liquido, questo è condotto entro due altre caldaie più ampie H e D, nelle quali si fa l'estrazione del sale.

Nelle caldaie A e B si depone una crosta salina, la quale si compone di solfato di soda, di solfato di calce e di poco sale marino. Essa aderisce assai fortemente alle pareti; il che rende necessario il sospendere ad intervalli l'operazione, perchè si tolga quella crosta, la quale, se prendesse maggiore altezza, renderebbe stentata la trasmissione del calore alle soluzioni da evaporarsi.

Le caldaie H e D sono riscaldate da focolari speciali I e G. La figura 282 mostra come le fiamme che in questi si generano, sieno condotte a circolare parecchie volte sotto il fondo delle caldaie, prima di perdersi pei cammini O O. Questa disposizione rende più proficuo l'impiego del combustibile.

L'evaporazione in queste caldaie procede rapidamente, e con essa procede del pari la separazione del sale marino in cristalli, i quali bentosto cadendo sul fondo della caldaia vi formano un sedimento, che un operaio conduce continuamente verso l'orlo della caldaia, e cogliendolo con una cucchiaia (*drague*) lo colloca sovra un piano inclinato adiacente alla caldaia medesima, sicchè l'acqua madre che ne cola si riunisce al liquido che si evapora.

Nella figura 181 scorgesi che le caldaie tutte sono coperte da cupole o tetti, formati di tavole di legno insieme connesse, i quali discendono fin sugli orli delle caldaie stesse, e si continuano in alto in un lungo canale verticale K K K, che fa l'ufficio di cammino, pel quale i vapori, che abbondantemente si svolgono, vanno a disperdersi nell'atmosfera.

Le acque madri, nelle quali si concentrano i sali stranieri, deliquescenti, e che fornirebbero perciò sale marino impuro, si rigettano.

Il sale che proviene dalle caldaie evaporatrici, vuol essere seccato prima d'esser posto in commercio.

L'essiccamento si pratica entro armadii di legno, dei quali si scorge lo spaccato nella figura 183: essi sono divisi in due compartimenti da un tramezzo, formato di travicelli A B, collocati a poca distanza gli uni dagli altri, tra i quali per ciò può aver passaggio una corrente

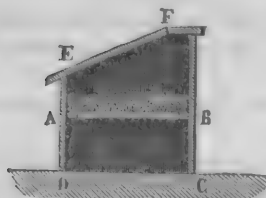


fig. 283

d'aria. La loro parte superiore s'apre a modo di leggìo, col sollevarsi il coperchio EF, perchè in essi si possa collocare il sale umido, ed estrarsi dai medesimi il sale secco.

L'aria calda che deve operare l'essiccamento, proviene da un apparecchio a circolazione d'aria che è stabilito nei focolari stessi; che scaldano le caldaie evaporatrici. La figura 284 mostra che la loro graticola è sostenuta da tubi di ferraccio, di uno dei quali si vede lo

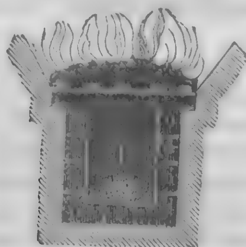


fig. 284

spaccato in *g g*: in questi tubi penetra aria, la quale direttamente riceve il calore che proviene dall'immediato contatto del combustibile. Le pareti poi del ceneraio C sono costrutte di lastre di ferraccio, che formano numerosi compartimenti O O, pei quali pure circola aria che si riscalda. Questa, e quella che circola pei tubi *g g*, si conduce, col mezzo di tubi di ferraccio, nel compartimento superiore

degli armadii (fig. 283), e passando attraverso alla massa del sale e per gl'interstizi del piano su cui questo è sostenuto, viene condotto in un cammino, che colla sua aspirazione ne determina la circolazione.

Tale è il modo col quale si pratica l'estrazione del sale nelle miniere di sal gemma.

Il sale, preparato col procedimento descritto, si presenta in minuti cristalli, che hanno la forma di tramoggie formate dall'accozzamento di minuti cristalli cubici (§ 458). Se a questi si volesse dare maggior volume, si potrebbe abbandonare la soluzione ad una evaporazione lenta, alla temperatura soltanto di $+80^\circ$ o $+90^\circ$; in tal guisa la formazione dei cristalli riesce più lenta, ed i cristalli s'ingrossano. Se in fondo d'una caldaia tenuta a temperatura ancora inferiore a $+90^\circ$ si tenessero piccoli cristalli di sal marino, questi darebbero grossi cristalli e compatti, identici a quelli che si ottengono nelle saline.

§ **1267. — Estrazione del sale marino dalle sorgenti salse.** — In parecchie regioni sgorgano alla superficie del suolo sorgenti, che diconsi *salse*, perciocchè tra le molte materie saline che esse contengono, predomina il sale marino. Queste talvolta spontanee emergono a fior di terra, talaltra provengono da fori i quali praticansi ad arte nel suolo, e si spingono finchè s'incontri la vena d'acqua salsa, la quale sorge allora per l'apertura e viene a fior di terra, spesso con impeto sollevandosi al disopra del livello del suolo.

I terreni che forniscono le acque salse sono quelli appunto che accompagnano le vene di sal gemma: nei traforamenti che le forniscono s'incontrano strati d'argille o di solfato di calce. Sia che spontaneamente, sia che ad arte siasi ottenuta una sorgente d'acqua salsa, è mestieri si facciano intorno ad essa quei lavori che si richieggono, perchè l'acqua salsa non venga a mescolarsi con acque dolci che le affievoliscono; pozzi, cisterne, ripari e simili, sono le opere diverse che in varia maniera si eseguiscono secondo le circostanze diverse.

Le sorgenti salse contengono un assai gran numero di sali, siccome si vedrà tra poco: e giova osservare che essi sono i sali medesimi che si trovano o sempre o frequentemente compagni del sal gemma; cioè il bicarbonato di protossido di ferro, i carbonati di calce e magnesia, i cloruri di potassio, di magnesio, di calcio, i solfati di potassa, di soda, di calce, di magnesia, il bromuro di magnesio, il

ioduro di sodio. Di queste sorgenti salse, alcune sono termali, siccome quella che sgorga a Salins, nella valle dell'Isère, presso la città di Moutiers nella Tarantasia, la cui temperatura è di +28° (1).

Le sorgenti salse non forniscono, che in rarissimi casi, acque di tal concentrazione che permetta l'immediata estrazione del sale marino col mezzo della rapida evaporazione (2) o, come suolsi dire, colla loro *cottura*. La loro composizione è variabile non solo per la proporzione, ma altresì per la natura delle materie sciolte, siccome si può scorgere dal quadro seguente:

(1) Accanto a questa sorgente ne esiste un'altra che fornisce acqua salsa, della natura medesima, e che ha +30° di temperatura: essa è impiegata come acqua termale in uno stabilimento balneario. Le acque della prima sorgente sono condotte nello stabilimento delle saline e servono all'estrazione del sale marino.

(2) Citasi come eccezione l'acqua di Lüneburg, la quale contiene 25 % del suo peso di sale marino.

In 100 parti d'acqua	Schöne-bech	Durren-berg	Nodenberg (1)
Cloruro di sodio.	9,623	6,599	5,173
» di potassio	0,007	0,008	—
» di magnesio. . . .	0,083	0,092	0,166
» di calcio	—	—	—
Bromuro di magnesio . . .	—	—	tracce
» di sodio.	—	—	—
Ioduro di magnesio	—	—	tracce
Solfato di potassa	0,014	0,004	tracce
» di calce.	0,339	0,250	0,515
» di soda	0,249	0,208	—
» di magnesia . . .	0,012	0,004	0,005
Carbonato di calce	0,026	0,058	0,010
» di magnesia . . .	—	—	tracce
» di protossido di ferro	0,001	0,004	—
Allumina	—	—	—
Silice	—	—	tracce
Materie organiche	0,001	0,012	—
Acido carbonico	—	—	1/15 del volume

(1) Alla sorgente.

...ne di

...heim	Soden	Kreuz-nach	Salzhausen	Nodenberg (2)	Schwal-leim	Moutiers
1,506	1,475	1,415	0,943	0,633	0,155	1,058
tracce	0,037	0,006	0,009	—	—	—
0,083	—	0,023	0,080	—	0,023	0,030
0,205	—	0,261	—	—	—	—
—	tracce	—	—	—	tracce	—
tracce	—	—	0,00003	tracce	—	—
—	—	tracce	(3)	tracce	—	—
—	—	—	—	—	—	—
0,003	0,011	—	0,080	0,222	—	0,251
—	—	—	—	0,036	0,008	0,100
—	—	—	—	—	—	0,055
0,130	0,126	0,003	0,057	0,018	0,086	0,076
0,048	0,024	0,001	—	tracce	0,005	—
0,004	0,004	0,005	0,001	—	0,001	0,012
—	0,0005	0,001	—	—	—	—
0,007	0,004	0,013	0,001	—	0,002	—
—	—	tracce	tracce	—	—	—
0,162	0,211	—	0,027	$^{1}/_{7}$ del volume	0,296	0,075

(2) Al pozzo.

(3) Contiene esso pure ioduri.

Queste acque contengono talvolta tracce di cloruro di litio, di carbonato di protossido di manganese, di acidi organici detti *crenico* ed *apocrenico* ecc. L'acqua di Moutiers, secondo Berthier, contiene 0,010 di cloruro di ferro; Reverdy vi trovò bromuro di sodio in quantità indeterminata; Calloud vi rinvenne il iodio. Osserviamo l'acqua di Moutiers esser assai ricca di carbonato di protossido di ferro: essa copre la superficie dei canali che la conducono, di una crosta rossa di sesquiossido di ferro.

§ **1268**. — Per estrarre il sale marino da queste acque, è mestieri concentrarle col mezzo di una economica evaporazione, e portarle in tal guisa a tal concentrazione, che permetta di proficuamente assoggettarle alla *cottura*, ossia a rapida evaporazione nelle caldaie. A tal uopo si ricorre agli *edifizii di graduazione* (*bâtimens de graduation*), dei quali diamo qui una breve descrizione.

Sono questi edifizii lunghe ed alte costruzioni di legno (fig. 285), formate di travi insieme fortemente connesse, e sostenute da basi in muratura. Alla loro parte inferiore è un serbatoio B B′ che riceve l'acqua salsa evaporata: tra le travi sta un mucchio F di fascine di pruni selvatici, od altre piante ramose di legno duro, sovrapposte le une alle altre in guisa che esse formino come un alto e largo muro, che per la distanza che separa i ramoscelli gli uni dagli altri, permetta libero passaggio all'aria attraverso alla sua massa. L'altezza di cotesti edifizii è tra i 10 ed i 15 metri, la lunghezza varia secondo le località; per lo più essi sono parecchi, collocati l'uno in seguito all'altro; la loro lunghezza complessiva può ascendere fino a 400 o 500 metri; la spessezza del muro è ordinariamente di 3 metri alla base, di 2 alla parte superiore.

Sull'alto dell'edifizio, ed in tutta la sua lunghezza, scorre un canale C C′, che si riempie d'acqua salsa spintavi col mezzo di una tromba, a cui dà un moto lento e continuo, vuoi una ruota idraulica, vuoi una ruota a vento. Ai due lati del canale C C′ sono piccole aperture, per le quali l'acqua salsa cade in gocciole ed a guisa di pioggia sopra le fascine, dividendosi e sparpagliandosi sulla superficie dei minuti ramoscelli, dei quali queste si compongono. L'edifizio dev'essere collocato in modo che esso presenti le sue due maggiori superficie verticali alla direzione del vento dominante. Giova inoltre che le gocciole si faccian cadere da una parte soltanto dell'edifizio, da quella cioè che riceve l'urto del vento; senza questa



fig. 285

precauzione molta parte delle gocciole cadrebbero fuori dell'edifizio ed andrebbero perdute. Per ciò un opportuno meccanismo serve a chiudere od aprire a volontà le piccole aperture, le quali trovansi a destra ed a sinistra del canale C C'. Le acque cadenti in tal guisa, e lambite dal vento, si evaporano, e già sensibilmente concentrate si raccolgono nel serbatoio B B', da cui esse sono condotte col mezzo di una nuova tromba sul vertice di un secondo edifizio costrutto come il precedente, in cui si continua l'evaporazione: le acque già maggiormente addensate si conducono ancora ad evaporarsi in 2 o 3 altri

edifizii, finchè sian giunte a tal densità che permetta di utilmente evaporarle nelle caldaie.

La concentrazione delle acque negli edifizii di graduazione è pertanto un'operazione che deve procedere più o meno rapidamente, secondo che i venti spirano in diversa direzione, e più o meno carichi di vapori, secondo che la stagione corre secca od umida, calda o fredda.

Durante l'evaporazione le acque salse perdono l'acido carbonico che esse tenevano per avventura in soluzione, e depongono sesquiossido di ferro, e carbonato di calce e di magnesia, che l'eccedenza d'acido carbonico teneva disciolti. Questi materiali diversi già si precipitano nei tubi che conducono le acque agli edifizii di graduazione e nei canali di questi. Procedendo oltre l'evaporazione, si separa dalle acque il solfato di calce, il quale si depone particolarmente sopra i rami delle fascine accumulate nell'edifizio, e vi forma una crosta di struttura cristallina raggiata. Questa va di giorno in giorno ingrossando, finchè più non rimanendo vani tra i rami così cresciuti di volume, riesce necessario rinnovare le fascine; il che si fa per lo più ad intervalli di 5, 6 od 8 anni.

Quando l'acqua salsa è già pervenuta ad un certo grado di concentrazione, egli avviene talvolta che abbassandosi repentinamente la temperatura a qualche grado al di sotto dello zero del termometro, le fascine s'incrostino rapidamente di solfato di soda, mentre nell'acqua rimane in soluzione una corrispondente quantità di cloruro di magnesio; infatti il cloruro di sodio ed il solfato di magnesia si scompongono reciprocamente in tal circostanza di temperatura giusta l'equazione



$$NaCl+MgO,SO^3=MgCl+NaO,SO^3 \text{ (§ 597).}$$

Questa maniera di scomposizione è, siccome chiaro apparisce, una cagione di perdita quanto al cloruro di sodio scomposto, e rende più difficile l'ottenere in seguito il sale marino, per l'accresciuta proporzione del cloruro di magnesio.

Continuandosi l'evaporazione delle acque, e la loro concentrazione giungesi ad un segno, a cui giova far passo all'estrazione del sale marino che in esse si accumulò. Se oltre si procedesse si avrebbe una perdita sensibile nel prodotto, sia perchè è inevitabile che una parte della soluzione si disperda per l'azione dei venti, e la perdita

riesce in tal caso tanto più rilevante quanto più la soluzione è concentrata; sia perchè una parte del sale marino verosimilmente insieme coll'acqua si evapora.

Il punto di concentrazione a cui si arresta l'evaporazione all'aria aperta non è ovunque il medesimo; esso dipende specialmente dal prezzo del combustibile. In generale le acque condensate si raccolgono quando contengono da 16 a 20 % del loro peso di sale marino: raramente si spinge l'evaporazione fino ad ottenere soluzioni contenenti 26 % di sale.

Le acque concentrate si raccolgono entro serbatoi di grandi dimensioni, i quali sono difesi dal gelo invernale, e vi si serbano per alimentare le caldaie evaporatrici.

§ **1269**. — L'estrazione del sale da queste soluzioni si fa cogli apparecchi stessi e colle stesse precauzioni ed avvertenze che furono accennate nei paragrafi precedenti (§ 1266 e seg.), nei quali discorremmo della estrazione del sal marino nelle miniere di sal gemma. È tuttavia da notare che, essendo queste acque assai impure, torna necessario dividere l'operazione in due periodi. Nel primo, che dai Francesi dicesi *schlotage* (1), l'acqua introdotta nella caldaia evaporatrice vi si porta a rapida bollizione; a misura che il suo volume diminuisce, altra le si sostituisce: durante la bollizione la superficie del liquido si copre di una schiuma ingenerata da materie organiche, la quale si toglie. Poi l'acqua s'intorbida per deposito che vi si forma, essenzialmente costituito da solfato di calce e di solfato di soda, a cui si dà il nome di *schlot*. Questo si toglie con un rastrello, e si getta in un serbatoio collocato presso la caldaia.

Una parte di questo miscuglio salino si depone sulla superficie della caldaia, e vi aderisce, formandovi una crosta, la quale per successive operazioni s'ingrossa, talchè riesce poi necessario staccarla con scalpelli. Pare che i due sali si trovino in questo sedimento uniti in doppio sale; essi trascinano con sè alquanto sale marino: egualmente si rinviene sale marino nella crosta che aderisce alla caldaia, siccome risulta dalle seguenti cifre:

(1) Serbiamo in questa descrizione le parole tecniche francesi, per non arrischiarci a sostituire alle medesime altre parole che loro non corrispondessero convenientemente. I Tedeschi chiamano questa operazione *stören*.

	Schlot della salina di Moutiers			*Crosta delle caldaie*	
	Sul principio	Nel mezzo	Sul fine	Moutiers	Rodenberg
CaO,SO^3 . .	28,0	41,1	10,1	11,8	34,7
NaO,SO^3 . .	24,5	52,6	25,7	20,6	7,0
NaCl	47,5	6,2	64,2	63,4	57,6
MgO,SO^3 . .	—	—	—	3,3	—
MgCl	—	—	—	0,8	0,5
	Berthier				Pfankuch

Terminata questa operazione (1) comincia il sale marino a deporsi, e sottentra il secondo periodo, che dicesi *salinage* dai Francesi (2). Quando cioè osservasi formarsi alla superficie del liquido una pellicola di piccoli cristalli di sale marino, si modera il fuoco talchè la temperatura discenda tra +90° e +75°. Questo moderato calore procura una lenta evaporazione dell'acqua, la quale si continua per 70 o 75 ore, ed anche per maggior tempo, durante il quale formansi le tramoggie di sale, delle quali già abbiam detto altra volta, che nuotanti dapprima sul liquido, rese poi per cresciuto volume più pesanti si precipitano in fondo (§ 458).

La raccolta del sale ed il suo essiccamento, si conducono d'altronde nella guisa medesima che fu già descritto al § 1266.

Il sale che si raccoglie in sul principio dell'operazione, riesce più puro di quello che si ricava in sul finire, quando cioè le acque madri sono già fatte ricche di proporzioni ragguardevoli di sali stranieri. Così Berthier analizzando i sali raccolti in diversi periodi, li trovò composti come segue:

(1) Nella salina di Moutiers, la quantità di soluzione che si lavora per ogni cottura, è di 46 a 50 met. cub. Lo *schlotage* dura da 30 a 36 ore.

(2) *Soggen* dei Tedeschi.

	in principio	nel mezzo	in fine
Cloruro di sodio	94,64	93,59	85,5
» di magnesio . . .	—	0,61	2,0
Solfato di calce	1,36	—	—
» di magnesia . . .	—	0,25	12,5
» di soda	3,80	5,55	—

Osservisi che nel sale raccolto da ultimo, trovasi una quantità rimarchevole di solfato di magnesia, sale che non si rinvenne nel prodotto del cominciamento della operazione (*salinage*): si spiegherà questo fatto dalla doppia scomposizione che durante la bollizione del liquido soffrono i due sali, solfato di soda e cloruro di magnesio, i quali generano solfato di magnesia, che rimane nella soluzione bollente, e cloruro di sodio che se ne separa;



$$NaO,SO^3 + MgCl = NaCl + MgO,SO^3 :$$

reazione, la quale è inversa a quella che il miscuglio di questi due ultimi sali soffrirebbe a —3° (§ 1268).

La presenza del cloruro di magnesio nel sale marino estratto dalle acque salse nel modo anzidetto, dà a questo prodotto la proprietà di essere deliquescente. Già abbiam detto come si possa evitare questa impurità, precipitando la magnesia col mezzo della calce, e trasformando quindi il cloruro di calcio in solfato di calce, col mezzo del solfato di soda (§ 1266).

§ **1270**. — Le acque madri, ricavate da due o tre operazioni successive, contengono, insieme a poco cloruro di sodio, una proporzione notevole d'altri sali. Evaporate esse darebbero un prodotto troppo impuro e di poco valore. Berthier trovò le acque madri della salina di Moutiers composta di

Acqua	64,85
Cloruro di sodio	20,80
» di magnesio	4,85
Solfato di magnesia	9,50
	100,00 (1)

(1) In alcune acque madri di saline si trovò una ragguardevole proporzione di cloruro di potassio e di solfato di potassa. Nell'acqua madre delle saline di Unne.

Tra i sali che si rinvengono nelle acque madri debbono annoverarsi i ioduri ed i bromuri (1). Quando la proporzione di questi sali sia ragguardevole, le acque stesse si possono con vantaggio impiegare per uso di bagni, come praticasi ad esempio nelle saline di Unna, di Salzhausen ecc.

§ **1271**. — Le schiume ed i sali che si separano dalle acque nel primo periodo della loro concentrazione nelle caldaie (*schlotage*) e le croste che aderiscono alle pareti ed al fondo delle medesime, si conservano, e si lavorano per l'estrazione del solfato di soda.

Questa operazione si eseguisce introducendo la massa salina in una cassa di legno, in cui si fa pervenire vapore d'acqua, la quale si condensa sulla massa stessa, e discioglie il solfato di soda: la soluzione calda si conduce entro vasi refrigeratori, nei quali il sale cristallizza.

§ **1272**. — **Estrazione del sale dall'acqua marina.** — Le acque del mare debbono la loro salsedine particolarmente al sale marino che esse contengono, accompagnato tuttavia da parecchi altri sali, cioè i cloruri di potassio e di magnesio, i solfati di magnesia e di calce, il carbonato di calce, bromuri e ioduri (2).

In media si può stabilire la composizione dell'acqua marina in 100 parti siccome segue:

in Vestfalia, Brandes trovò 2,29 di cloruro di potassio e 0,06 di solfato di potassa. Liebig trovò 1,05 del primo sale, 0,01 del secondo. È poi evidente che le acque madri medesime si potrebbero evaporare a secco, e che dal residuo loro si potrebbe ricavare acido cloridrico, scomponendolo con acido solforico; l'acido riuscirebbe tuttavia per lo più impuro, e conterrebbe bromo e iodio. L'evaporazione delle acque suddette fornisce un sale impuro, in cuiil cl oruro di potassio può ascendere alla proporzione di 20 %, e che perciò può tornar utile in parecchie fabbricazioni.

(1) Nell'acqua madre della salina accennata nella precedente nota, Brandes trovò 0,40 %, Liebig 0,16 % di un miscuglio di ioduri e bromuro.

(2) La proporzione del iodio nell'acqua marina è sì tenue, che non ne è fatta menzione nelle analisi quantitative dell'acqua stessa riferite dai trattatisti. Vi esistono tuttavia ioduri, i quali, come già dicemmo, si assimilano dalle piante marine, e si rinvengono poi nelle loro ceneri.

Acqua	96,470
Cloruro di sodio	2,700
» di potassio	0,070
» di magnesio	0,360
Solfato di magnesia	0,230
» di calce	0,140
Carbonato di calce	0,003
Bromuro di magnesio	0,002
Perdita	0,025
	100,000

La densità dell'acqua marina non è dovunque la medesima siccome si scorge dalla tabella seguente:

	densità
Mare del Nord	1,02340 (a +15°)
Mare Mediterraneo	1,02580 (a +21°)
Oceano Atlantico	1,02860
Mar Nero	1,01365
Mare d'Azof	1,00970
Mare Caspio	1,00539
Mare Morto	1,09916

Con queste differenze nella densità si collegano pur quelle che si incontrano fra esse acque allorquando si prendano 1000 parti di ciascuna e si sottopongano all'evaporazione.

Nel seguente quadro poniamo la composizione delle acque dei mari sopraccennati:

COMPONENTI in 1000 parti	Nord (Baks)	Manica (Schweitzer)	Oc. Atlantico (Murray)	Mediterraneo (Usiglio)	Nero (Gobel)	d'Azof (Gobel)	Caspio (Gobel)	Morto (Boutron e Henry)
Cloruro di sodio	25,58	27,05948	25,18	29,424	14,0195	9,6585	3,6731	110,05
» di potassio	1,01	0,76552	—	0,505	0,1892	0,1279	0,0761	1,66
» di magnesio	2,77	3,66658	2,94	3,219	1,5045	0,8870	0,6524	16,96
» di calcio	—	—	—	—	—	—	—	6,80
Solfato di magnesia	1,99	2,29578	1,75	2,477	1,4700	0,7642	1,2589	—
» di calce	1,11	1,40662	1,00	1,357	0,1047	0,2879	0,4903	—
» di soda	—	—	0,27	—	—	—	—	2,33 (2)
Carbonato di calce	—	0,03301	—	0,114	0,3646 (1)	0,0221 (1)	0,1703	9,53 (3)
Bromuro di sodio	—	—	—	0,556	—	—	—	—
Sesquiossido di ferro	—	—	—	0,003	—	—	—	—
Bromuro di magnesio	—	0,02929	—	—	0,0052	0,0055	tracce	tracce
Silice e materie organiche	—	—	—	—	—	—	—	2,00
Bicarbonato di magnesia	—	—	—	—	0,2086	0,1286	0,0120	—
	30,46	35,25628	31,14	37,655	17,6663	11,8795	6,2942	149,31

(1) Bicarbonato di calce.
(2) Solfati di soda, magnesia e calce, anidri.
(3) Carbonati terrosi.

§ 1273. — Le acque marine sono pertanto soluzioni non concentrate di molti sali, i quali se ne possono ricavare specialmente col mezzo dell'evaporazione, la quale per essere proficua vuol essere eseguita sopra quantità considerevoli e con mezzi economici. A questo doppio scopo servono quegli stabilimenti che chiamansi *saline*, dai Francesi *marais salans*, o semplicemente *salins*.

Essi sono *stagni artificiali*, disposti sulla spiaggia del mare, ai quali si fa affluire l'acqua marina: talvolta il piano dello stagno è più basso del livello del mare, e l'acqua vi cola per naturale pendenza, e per mezzo d'un canale che puossi chiudere od aprire col mezzo di una chiusa; più spesso lo stagno essendo più alto del mare, uopo è farvi giungere l'acqua col soccorso di macchine.

La figura 286 rappresenta una salina del mezzodì della Francia presso Monpellieri.

Sulla spiaggia XXX ed a poca distanza dal mare A, è scavato un ampio bacino C, di forma indeterminata, ampio quanto è possibile e poco profondo, a cui l'acqua del mare perviene per mezzo del canale B. In questo bacino l'acqua marina depone i corpi stranieri che essa tiene sospesi, e s'incomincia l'evaporazione. Accanto ad esso si scorgono numerosi bacini rettangolari *ddd*, separati da piccoli rialzi di terra, comunicanti ciascuno col bacino C, e comunicanti eziandio gli uni cogli altri per mezzo di aperture opportunamente praticate nei rialzi che loro servono di sponda. Essi sono gli uni inclinati verso gli altri, e tutti nel medesimo verso, con dolcissimo pendio, in guisa che l'acqua passi dai primi, comunicanti direttamente col bacino C, in quelli che seguono, con corso lentissimo. In questi compartimenti l'acqua già alquanto concentrata in C, si evapora maggiormente; essa perviene allora in un canale EE da cui è condotta entro grandi pozzi F (1); da questi esse vengono tolte col mezzo di trombe o d'altri congegni, pei quali esse si versano nel canale G, che le traduce in un'altra serie di bacini *hhh*, superiori di livello ai precedenti, costrutti come essi, ma con cura maggiore, e nei quali l'evaporazione si continua, e perciò la concentrazione dell'acqua.

Un *bacino principale* (2) I riceve l'acqua che scola da tutti i com-

(1) *Puits des eaux vertes* dei Francesi.
(2) *Pièce maitresse*. I bacini *hhh* prendono il nome di *chauffoirs*.

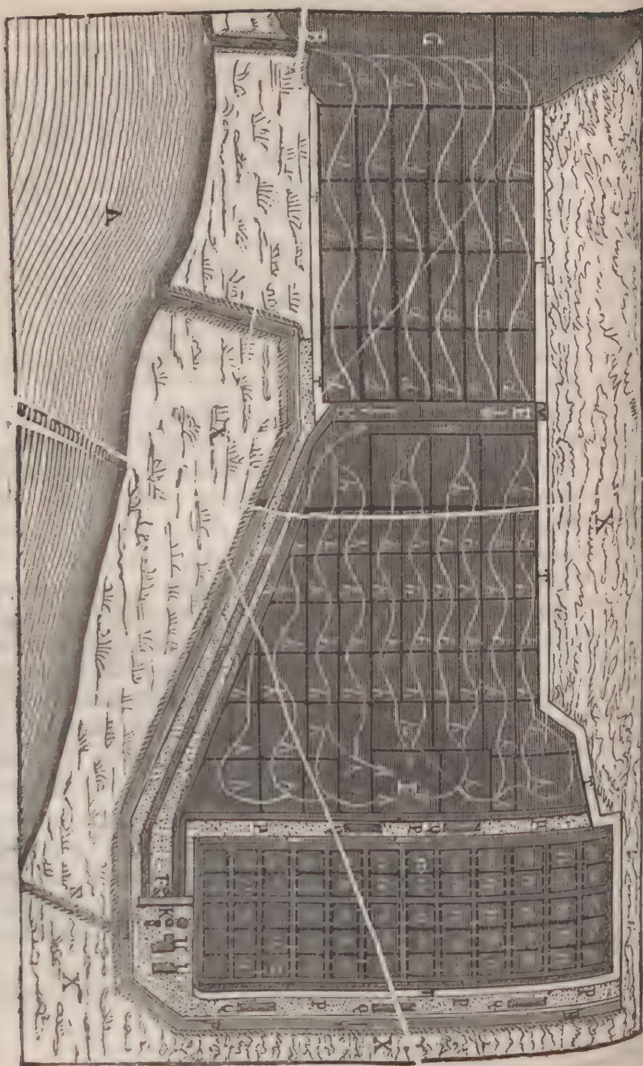


fig. 286

partimenti *hhh;* essa deve giungervi condensata a tal segno che già cominci a deporre sale marino. Di qui l'acqua si conduce per mezzo d'un canaletto in altri serbatoi K K, per poi travasarsi in altri bacini minori *n n n*, detti *tavole salanti* (1): il fondo di questi è preparato con gran cura; un canale L L L scorre tutto intorno ad essi, e loro fornisce l'acqua che passa dall'uno all'altro per via di piccoli canaletti. Quivi il sale si depone: un canale finalmente riceve le acque madri, e le guida in un fosso R R, da cui esse sono riversate nel mare.

I compartimenti *n n n* ricevono uno strato d'acqua già concentrata nei bacini *h h*, e non più alto di 5 o 6 centimetri; questa si rinnova ad intervalli di uno, due, o più giorni, secondo che l'evaporazione procede con maggiore o minore rapidità: il sale forma sul fondo di essi una crosta compatta, che si fa ognor più alta, a misura che nuove acque si evaporano.

Il lavoro delle saline dura per cinque o sei mesi; in settembre si procede alla raccolta del sale, che forma sul fondo delle tavole uno strato di 4 o 5 centimetri; si stacca col mezzo di pale, e si trasporta sopra un piano P P alquanto rialzato ed a superficie convessa dove si raduna in mucchi Q Q Q, nei quali esso perde l'acqua madre che lo imbeve, e si dispone coll'essiccamento ad essere venduto.

A stabilire una salina vuolsi che il terreno sia argilloso; il suolo delle tavole nelle quali il sale si depone vuol essere appianato e battuto a dovere. L'argilla, come poco permeabile all'acqua, si oppone al disperdimento delle soluzioni per l'imbevimento a cui altra terra si presterebbe.

§ 1274 — La concentrazione a cui soggiacciono le acque del mare nelle saline fin qui descritte, determina la successiva deposizione dei diversi materiali che esse contengono.

Primo a deporsi è il carbonato di calce, accompagnato da sesquiossido di ferro (2). Poi le acque evaporandosi, giungendo a densità

(1) *Tables salantes.*

(2) Le analisi dell'acqua marina da noi addotte (§ 1272) non accennano alla presenza del sesquiossido di ferro, se si eccettui quella dell'acqua del Mediterraneo eseguita dal sig. Usiglio. Regnault pensa che non si rinvenga ferro nell'acqua marina, e che nelle saline stesse, per fermentazione di materie organiche in contatto del suolo, avvenga la produzione di carbonato di protossido di ferro,

tale da segnare 15 o 18° all'areometro, abbandonano solfato di calce idratato, che si depone cristallizzato confusamente. Non si precipita con esso neppur traccia di solfato di soda. La separazione del solfato di calce è compiuta quando le acque segnano 25° all'areometro, e ciò a cagione dell'insolubilità del solfato di calce in una soluzione satura di solfato di magnesia, sale che a questo segno abbonda nell'acqua concentrata.

A 25° le acque, condotte nelle tavole salanti, vi depongono il sale marino. Le prime porzioni di questo sale vi cristallizzano in grosse masse trasparenti; poi a misura che l'acqua si concentra, il sale si depone in piccoli cristalli ed opachi. Cagione di questo fatto è l'accumularsi nell'acqua evaporata il cloruro di magnesio, la cui presenza diminuisce la solubilità del sale marino.

Per la presenza del cloruro di magnesio le ultime porzioni di sale che si raccolgono riescono impure; perciò giova frazionare la cristallizzazione in tavole distinte, separando il prodotto delle prime da quello delle seconde. L'evaporazione non si spinge oltre a tal segno che le acque notino 30 o 32° all'areometro: esse allora si eliminano.

Il sig. Usiglio molto accuratamente studiò l'andamento dell'evaporazione dell'acqua marina del Mediterraneo, e vide che se la temperatura si conserva costante a +40° durante l'operazione, la deposizione dei sali procede conformemente al seguente quadro:

che più tardi questo coll'evaporazione ulteriore si scomponga, e generi sesquiossido di ferro. Usiglio, tuttavia, evaporando acqua marina, non ancora rimasta in contatto del suolo delle saline, ottenne un precipitato di carbonato di calce misto a sesquiossido di ferro; ciò proverebbe l'esistenza del ferro (carbonato di protossido) nelle acque del mare.

Per 10 litri d'acqua marina. — Depositi ottenuti a diverse densità.

Gradi dell'areom. di BAUMÉ	Volumi di liquido restanti	Ossido di ferro	Carbonato di calce	Solfato di calce idratato	Cloruro di sodio	Solfato di magnesia	Cloruro di magnesio	Bromuro di sodio	Cloruro di potassio
3,50	10,000	gr. —	gr. —	—	—	—	—	—	—
7,10	5,330	0,030	0,642	—	—	—	—	—	—
11,50	3,160	—	tracce	—	—	—	—	—	—
14,00	2,450	—	tracce	gr. —	—	—	—	—	—
16,75	1,900	—	0,530	5,600	—	—	—	—	—
20,60	1,445	—	—	5,620	—	—	—	—	—
22,00	1,310	—	—	1,840	—	—	—	—	—
25,00	1,120	—	—	1,600	gr. —	gr. —	gr. —	—	—
26,25	0,950	—	—	0,508	32,614	0,040	0,078	—	—
27,00	0,640	—	—	1,476	96,500	0,130	0,356	gr. —	—
28,50	0,390	—	—	0,700	78,960	0,262	0,434	0,728	—
30,20	0,302	—	—	0,144	26,240	0,174	0,150	0,358	—
32,40	0,230	—	—	—	22,720	0,254	0,240	0,518	—
35,00	0,162	—	—	—	14,040	5,382	0,274	0,620	—

Dall'ispezione di questa tavola si ricava: 1° che il solfato di calce che comincia a precipitarsi a gradi 16,75, continua a mostrarsi fino ai gradi 30,20 inclusivamente, ma decrescendo sempre notevolmente; 2° che allorquando la densità dell'acqua è giunta a corrispondere a 25° dell'areometro, allora solo incomincia la deposizione del cloruro di sodio; 3° che la massima quantità di questo sale si depone dall'acqua segnante 27°, e va scemando a misura che la densità si fa maggiore; 4° che quanto più si accresce la densità, tanto più impuro riesce il deposito salino, per mescolanza di proporzioni crescenti di solfato di magnesia, di cloruro di magnesio, di bromuro di sodio; 5° che finalmente il cloruro di potassio rimane interamente nelle acque madri segnanti 35°.

Se poi si fa il computo della quantità delle diverse materie saline che si vanno deponendo da 10 litri d'acqua marina che si concentra fino a 32° dell'areometro, colla quantità dei sali stessi che si contengono naturalmente nei 10 litri d'acqua, si trova che a questo grado di concentrazione l'acqua madre, ridotta a 230 centimetri cubici (circa 1/40 del suo volume primitivo), contiene ancora

Cloruro di sodio	39,925
Solfato di magnesia	23,927
Cloruro di magnesio	31,914
Bromuro di sodio	3,920
Cloruro di potassio	5,339

§ 1275. — Le acque madri che si contengono nelle tavole salanti al momento della raccolta del sale marino, andarono per lungo tempo perdute, ed in molti luoghi si perdono ancora, tuttochè, come si vide, esse contengano una ragguardevole proporzione di sali, dei quali può utilmente avvantaggiarsi l'industria chimica.

Il sig. Balard ha istituite molte ricerche su questo particolare argomento, ed ecco quanto risulta dalle sue indagini (1).

Le acque madri, evaporate lungo il giorno sotto l'azione dei raggi del sole, continuano a dare un deposito di sale marino; gli altri sali più solubili a caldo che a freddo, appena danno segni di sè nella massa salina. Se allora ad un giorno caldo succede una notte fredda

(1) Vedasi il lavoro del sig. Usiglio, *Étude sur la composition de l'eau de la Méditerranée.*

formasi, durante questa, un deposito di solfato di magnesia; questo sale si depone in virtù della sua minore solubilità a freddo, ed in virtù ancora della presenza di una grande proporzione di cloruro di magnesio, nella cui soluzione concentrata esso è poco solubile. Si scorge pertanto che quando coteste acque madri vengano a subire un pronto abbassamento di temperatura, esse potranno fornire solfato di magnesia quasi puro cristallizzato. I due sali pertanto, solfato di magnesia e cloruro di sodio, si deporranno in un medesimo sedimento quando le acque madri dì e notte soggiornino nel medesimo bacino.

A +35° dell'areometro le acque madri depongono un sale non preesistente nell'acqua marina, il solfato di potassa, combinato con solfato di magnesia: il sale doppio ha la formola



$$KO,SO^3+MgO,SO^3+6HO.$$

L'origine del solfato di potassa deve ripetersi da una scomposizione che avviene tra il solfato di magnesia ed il cloruro di potassio.

Concentrandosi le acque medesime a 36° dell'areometro, esse depongono un nuovo doppio sale, il cloruro doppio di magnesio e di potassio $KCl+MgCl$ (1). Questo sale deliquescente, si scompone facilmente per semplice soluzione nell'acqua calda in cloruro di magnesio che rimane nella soluzione, ed in cloruro di potassio che cristallizza per raffreddamento.

L'acqua portata da 38 a 40° non contiene più che cloruro di magnesio (con poco sale marino e poco solfato di magnesia): essa può fornire questo sale in cristalli, purchè la sua temperatura discenda presso lo zero del termometro.

Di questi prodotti salini si può trarre utile partito coi seguenti procedimenti:

1° *Miscuglio di solfato di magnesia e cloruro di sodio.* — Sciogliendo questo deposito salino nell'acqua a temperatura non maggiore di +30°, ed abbandonando la soluzione a raffreddamento, si otterrebbe solfato di magnesia cristallizzato. Giova non eccedere la temperatura accennata perchè non reagisca il cloruro di sodio con una parte del solfato di magnesia, e non si formi solfato doppio di soda e magnesia, che si separerebbe durante il riscaldamento.

Se quest'ultimo fatto si avverasse, gioverebbe disciogliere il solfato

(1) Secondo Usiglio $KCl+2MgCl+12HO$.

doppio con acqua calda, ed abbandonare quindi la soluzione a raffreddamento alquanto ragguardevole, si otterrebbe solfato di soda in cristalli; il solfato di magnesia rimarrebbe nella soluzione.

La maniera più opportuna di trarre partito del miscuglio di solfato di magnesia e sale marino, consiste nel disciogIierlo nell'acqua, con addizione di sal marino, in proporzione tale che la soluzione venga a contenere per 1 eq. di solfato di magnesia, 1 $^1/_2$ eq. di cloruro di sodio. Una soluzione cosiffatta esposta ad una temperatura di alquanti gradi sotto lo zero, fornisce per doppia scomposizione dei due sali, solfato di soda, che cristallizza, e cloruro di magnesio che resta nella soluzione (§ 597). Nelle saline questa operazione si può eseguire nelle tavole salanti stesse, purchè sopravvenga una notte fredda, e le proporzioni dei sali sciolti nell'acqua madre sieno convenienti. L'acqua madre, dopo questa separazione di solfato di soda, non contiene più che $^1/_5$ circa del solfato di magnesia: è d'uopo allora decantarla, affinchè elevandosi lungo il giorno la temperatura, non avvenga ricomposizione dei sali primitivi. È conveniente che la proporzione tra il solfato di magnesia ed il cloruro di sodio sia di 1 eq. del primo ad $1 + ^1/_2$ eq. del secondo, dacchè il solfato di soda si mostra poco solubile in una soluzione di cloruro di sodio.

2° *Solfato doppio di potassa e magnesia* $KO,SO^3,MgO,SO^3 + 6HO$. — Si può ottenere purissimo per via di una seconda cristallizzazione: difficilmente esso si sdoppia nei due sali che lo compongono: può servire in molte arti chimiche, come ad esempio nella fabbricazione dell'allume, nella fabbricazione della potassa artificiale, siccome si dirà a suo tempo.

3° *Cloruro doppio di potassio e di magnesio.* — Si sdoppia facilmente ne' suoi due componenti, sia per soluzione nell'acqua bollente e concentrazione a caldo, nel qual caso il cloruro di potassio si depone in minuti cristalli; sia colla semplice esposizione all'aria umida, perciocchè in questa condizione sciogliesi il cloruro di magnesio, intatto rimanendo il cloruro di potassio.

La soluzione di cloruro di magnesio che si ottiene per questa maniera, può servire alla preparazione della magnesia. Evaporata a secco, fornisce una massa salina, da cui si può estrarre acido cloridrico, sottoponendola al riscaldamento in una corrente di vapore acquoso.

Vedemmo a suo tempo (§ 293) che da queste acque madri, nelle

quali sono concentrati i bromuri, si può estrarre il bromo, trattandole con acido solforico e biossido di manganese.

§ 1276. — **Estrazione del sale marino per congelamento.** — In alcuni paesi di clima freddo (1), nei quali perciò il lavoro delle saline riesce impossibile, si procede all'estrazione del sale marino col mezzo del congelamento dell'acqua marina. Questa infatti assoggettata a forte raffreddamento si separa in due strati, l'uno che si solidifica e che è acqua quasi pura, l'altro che resta liquido e che è una soluzione concentrata delle materie saline contenute nell'acqua. Tolto lo strato di ghiaccio, si lascia ancora congelarsi l'acqua già concentrata: e ripetendo queste operazioni parecchie volte, si conseguisce una soluzione densa assai, la quale si sottopone all'evaporazione nelle caldaie, come si pratica sulle acque delle sorgenti salse, evaporate negli edifizii di graduazione (2) (§ 1268). Il sale così ottenuto è generalmente impuro.

§ 1277. — Il sale marino che si trova nel commercio è più o meno lontano dalla purezza assoluta, secondo l'origine sua, secondo il modo di preparazione, e secondo che questa fu condotta con maggiore o minore accuratezza.

Già dicemmo che il cloruro di sodio che si estrae dalle ceneri dei *varech* spesso è imbrattato da ragguardevole proporzione di ioduri, e che perciò non dovrebbe porsi in commercio per gli usi domestici, se prima non si assoggetti a raffinazione.

Nella seguente tavola poniamo la composizione di parecchi sali commerciali.

(1) Nella Siberia, a Irkutzk, nel mare di Ochotzk.

(2) In alcuni paesi si seguono altri metodi d'estrazione del sale marino che possono dirsi misti. Così, per esempio, in alcune saline l'acqua marina si evapora negli stagni artificiali fino ad 1/6 del suo volume, poi si porta nelle caldaie, nelle quali si evapora rapidamente per ricavarne il sale marino (*Lymington*). In Olanda usasi evaporare l'acqua marina in edifizii di graduazione, poi cuocerla nelle caldaie.

NOME DEI SALI	Cloruro di sodio	Solfato di magnesia	Cloruro di magnesio	Solfato di calce	Materie insolubili	Acqua igroscopica
Est della Francia — Stagno di Berre 1851	94,46	2,64	1,06	1,58	0,26	—
Est della Francia — Stagno di Berre 1855	99,12	0,44	—	0,59	0,05	—
Est della Francia — Linguadocca	98,70	—	0,26	1,00	0,04	—
Chester (sal gemma)	98,30	—	0,05	0,65	—	—
Sant'Ubes (Portogallo) 1ª qualità	95,19	1,69	—	0,56	—	2,45
» » 2ª qualità	89,19	6,20	—	0,81	0,20	3,60
» » 3ª qualità	80,09	7,27	—	3,57	0,20	8,36
Figueras	91,14	3,54	0,70	0,55	—	4,20
Lymington	95,70	3,50	1,10	1,50	0,20	—
Lymington (sale da tavola)	98,80	0,50	0,50	0,10	0,10	—
Ovest (Francia) — Bouc	95,11	1,50	0,25	0,91	0,10	2,35
Ovest (Francia) — Croisic	87,97	1,58	0,50	1,65	0,80	7,50

SODA ARTIFICIALE.

§ 1278. — Tra le più interessanti operazioni di chimica tecnica, debbesi certamente annoverare quella per cui artificialmente si produce il carbonato di soda.

Prima del 1790 la soda naturale estratta dalle ceneri delle piante marittime (§ 1252), era la sola che s'impiegava nell'industria chimica per la fabbricazione dei saponi, dei vetri, ecc. Le condizioni politiche e commerciali, nelle quali in quel torno si trovò la Francia, per le quali le riusciva impossibile procacciarsi la soda naturale di Alicante, di Malaga, di Cartagena, di Sicilia ecc., condussero alla scoperta dei procedimenti complessi, coi quali ora con gran profitto si ricava la soda dal sale marino, procedimenti dei quali furono autori Leblanc e Dizé.

Per giungere a questo intento, parecchie reazioni si tentarono, le quali se da un lato riuscirono allo scopo a cui miravano, dall' altro non poterono tuttavia ricevere applicazioni tecniche, perchè troppo costosi, e nel tempo medesimo poco produttive. Basterà l'accennarle.

1° Si fece reagire carbonato di potassa con cloruro di sodio, sciogliendo i due sali nell'acqua, evaporando ed abbandonando la soluzione al raffreddamento. Si deponeva dapprima cloruro di potassio, poi dal liquido freddo separavasi carbonato di soda. Questo sale riusciva impuro per mescolanza di carbonato di potassa, di cloruro di sodio: oltracciò si otteneva cloruro di potassio, il cui prezzo era assai inferiore a quello del carbonato di potassa; s'avea perciò perdita ragguardevole.

2° Il cloruro di sodio mescolato con idrato di calce, impastato con esso in guisa da farne pani, si esponeva all'aria umida. Col tempo si formava cloruro di calcio e carbonato di soda che veniva a sfiorirsi. Questo fatto, scoperto da Scheele, parve dover ricevere applicazione tecnica; ma la scomposizione procede troppo lenta, e non riesce compiuta.

3° Una parte di litargirio sottilmente polverizzato, bagnato con una soluzione di $^1/_4$ di cloruro di sodio e 1 parte d'acqua, abbandonata a sè si converte in cloruro di piombo e soda caustica, la quale attrae l'acido carbonico dall'aria e si cangia in carbonato. Ostano al-

l'impiego di questo modo di procedere il prezzo elevato del litargirio, il poco impiego del cloruro di piombo.

4° Si pensò pure a scomporre il solfato di soda con carbonato di potassa. 8 parti di solfato di soda e 3 $^1/_2$ parti di carbonato di potassa sciolti nell'acqua, danno un liquido da cui, per concentrazione, si separa solfato di potassa, e quindi carbonato di soda. Il prezzo elevato del carbonato di potassa, la poca purezza del carbonato di soda così ottenuto, rendono questo procedimento non profittevole.

5° Il solfato di soda calcinato con 15 o 20 $^0/_0$ di polvere di carbone si converte in solfuro di sodio. Questo, sciolto nell'acqua, può convertirsi in carbonato, quando si faccia passare attraverso la sua soluzione una corrente d'acido carbonico, finchè cessi lo sprigionamento dell'acido solfidrico. La soda trovasi convertita in bicarbonato, che lavato e calcinato fornisce carbonato neutro di soda. Questo procedimento non è seguìto, perchè complicato assai più che non quello di Leblanc e Dizé, e più dispendioso. (L'acido solfidrico che si sprigiona potrebbe impiegarsi nella fabbricazione dell'acido solforico, siccome consigliò il sig. Pelouze).

§ 1279. — **Procedimento di Leblanc e Dizé.** — Il metodo di fabbricazione che fu proposto da questi chimici, e che con poche modificazioni è ora generalmente seguìto, consiste nel convertire il cloruro di sodio in solfato di soda, e quindi nel mutare il solfato di soda in carbonato.

§ 1280. — **Preparazione del solfato di soda.** — Già descrivemmo nel I volume, § 283, la fabbricazione dell'acido cloridrico nei cilindri, ed il modo col quale questa si conduce.

Nei cilindri si trova, al termine dell'operazione, una massa salina, la quale è costituita essenzialmente da solfato di soda, ma che insieme contiene ancora cloruro di sodio non iscomposto, ed acido solforico in eccedenza, che costituisce una parte del solfato di soda in bisolfato. Questo residuo non potrebbe immediatamente adoperarsi nella fabbricazione del carbonato di soda artificiale; è mestieri sottoporlo a calcinazione in un forno a riverbero, perchè si ultimi la scomposizione del cloruro di sodio.

Le officine nelle quali il carbonato di soda artificiale si fabbrica sopra una grande scala, non potrebbero procacciarsi comodamente quantità sufficiente di solfato di soda col solo lavoro dei cilindri.

Per la qual cosa in esse si prepara il medesimo sale entro forni di costruzione particolare, nei quali altresì si raccoglie la maggior proporzione dell'acido cloridrico che si estrica dalla reazione dell'acido solforico sopra il cloruro di sodio; la qual cosa in parecchie località torna profittevole, per l'impiego che vi riceve l'acido cloridrico, che si consuma in molte operazioni di chimica tecnica, e che perciò prende un valore più o meno ragguardevole. Diamo qui la descrizione di uno di cotesti forni, il quale serve molto acconciamente allo scopo.

In questo apparecchio l'operazione dello scomporre il sale marino (1) col mezzo dell'acido solforico si divide in due tempi, a ciascuno dei quali è destinato un compartimento speciale nel forno, la cui area è perciò divisa in due spazii distinti, siccome si scorge nelle due figure 287 e 288, nelle quali le stesse lettere indicano gli oggetti medesimi.

A, è la graticola del forno su cui bruciasi il combustibile, la cui fiamma passando sopra la sponda *b* (*autel*) penetra nell'interno del forno. A', è l'apertura per la quale s'introduce il combustibile. B è il primo compartimento, la cui forma è quella di un forno a riverbero, a vôlta orizzontale. Il suolo o pavimento di questa parte, è costrutto con mattoni duri e compatti, collocati di costa, ed ottimamente cementati gli uni cogli altri, ovvero di lastre di pietra silicea (*grès*) convenientemente cementate ed unite insieme, con giuntura impermeabile.

E, è il secondo compartimento del forno; il suolo di questo è fatto a guisa di bacino a fondo orizzontale, ed è di ferraccio, coperto talvolta internamente di lastra di piombo. Comunica B con E per mezzo di un'apertura *e'*, la quale si può a volontà chiudere od aprire col soccorso della saracinesca *c'*, che si muove in una scanalatura scolpita nei lati dell'apertura *e'*, e che nella sua parte superiore ha orli sporgenti, che sono ricevuti da una doccetta piena di sabbia, la cui mercè si ottiene una chiusura perfetta.

(1) Nel procedimento che siamo per descrivere, come nella fabbricazione dell'acido cloridrico, si ottiene difficilmente la scomposizione del sale marino, se proveniente dalle miniere di sal gemma, quando non sia preventivamente triturato sottilmente, o non venga dapprima preparato per mezzo di soluzione e di cristallizzazione, siccome dicemmo a § 1266. Il sal gemma, specialmente in grosse masse, presenta molta resistenza all'azione dell'acido solforico.

Dal vôlto del compartimento E partono due tubi *g g g* di *grès*, i quali, sorti dal forno, si dirigono orizzontalmente, o leggermente inclinandosi, verso una serie di ampie bottiglie a due colli *h h'*, contenenti alquanta acqua, unite tra di loro con tubi di *grès*, e nelle quali deve operarsi la condensazione dell'acido cloridrico.

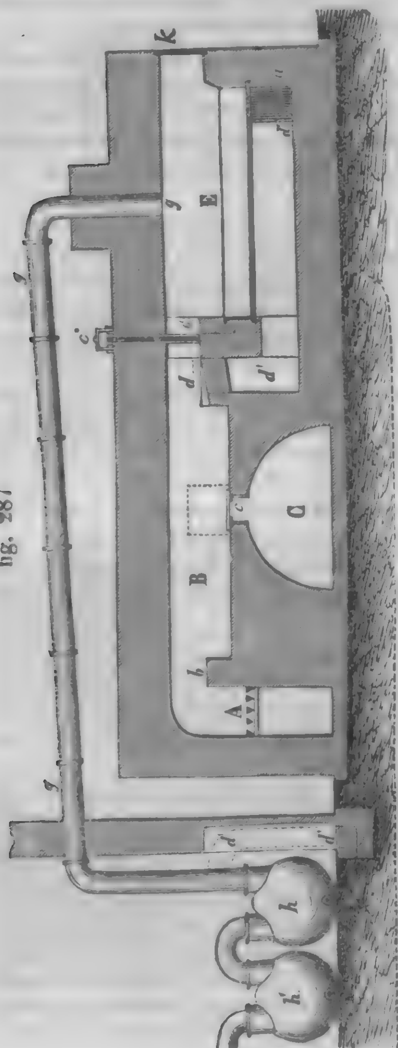


fig. 287

L'area del primo compartimento B è munita in *d d* di due aperture, le quali attraversando il suolo del medesimo ed il muro che separa B da E si continuano nei canali *d'' d'''*, e poi in d^6, e quindi giungono in *d'* dove, col mezzo di un tubo di *grès*, si aprono in due serie di bottiglie a due colli identiche alle precedenti *i'' i''*.

K, è un'apertura per la quale s'introduce il sale marino entro il compartimento E. La porta che la chiude ha nel suo mezzo un'apertura circolare di piccol diametro, per la quale si fa passare il collo curvo di un imbuto di piombo, col cui mezzo si versa nel compartimento medesimo l'acido solforico necessario a scomporre il

sale marino; il che fatto si chiude l'apertura con un turacciolo e si luta la porta con argilla. Durante questa prima operazione tiensi chiusa la saracinesca c': la reazione dell'acido solforico tosto ha cominciamento, ed abbondanti vapori di acido cloridrico si svolgono, i quali passando pei tubi *g g* vengono condotti nelle bottiglie *h h'*: ciascuna di queste ha una capacità di 200 litri incirca. Per un forno, la cui interna cavità abbia 4 metri di lunghezza ed 1,50 di larghezza, esse sono in numero di 40 o 50; l'ultima di esse si apre col mezzo di un tubo entro il cammino principale dell'officina, la cui aspirazione rende facile il passaggio dell'acido cloridrico nelle due serie di bottiglie, le quali d'altronde non sono piene di acqua che per $^1/_3$ della loro capacità, e perciò fanno funzione di cammino orizzontale, e di apparecchio condensatore ad un tempo.

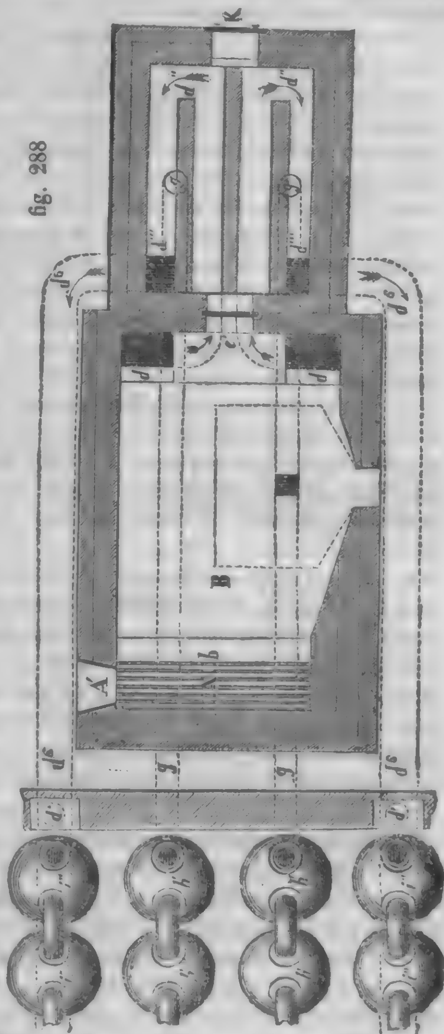


fig. 288

Frattanto essendo acceso il fuoco sulla gra-

ticola A, la fiamma passa per le aperture *d d*, e percorrendo orizzontalmente i canali *d'' d'''*, che scorrono sotto il fondo del compartimento E, viene a scaldar questo, sicchè il miscuglio d'acido solforico e sale marino ulteriormente si scompone, e continua a fornire acido cloridrico, finchè la massa sia fatta pastosa: si sospende per un momento il fuoco, si solleva la saracinesca *c'*, e col mezzo di una pala si fa passare la massa stessa nel compartimento B: poi chiusa l'apertura *c'* si rinnova la carica del forno in E, e si ricomincia il riscaldamento. Il miscuglio salino, che ora trovasi in B, riceve la diretta azione della fiamma che si genera sul focolare: la scomposizione del sale marino procede rapidamente, e nuovo acido cloridrico, tuttochè in non ragguardevole proporzione, si sprigiona: questo, trascinato dalla fiamma e dall'aria bruciata, passa per le aperture *d d*, percorre i condotti *d'' d'''*, poi, uscendo dal forno, percorre i due canali $d^6 d^6$, e col mezzo dei tubi *d' d'* vien condotto nelle due serie di bottiglie *i'' i''*, le quali, per ampiezza, sono identiche alle altre già descritte *h h'*, in numero di 72 o 78, e contengono acqua in proporzione conveniente perchè la maggior parte dell'acido cloridrico vi si condensi. Le ultime bottiglie di queste due serie comunicano esse pure col cammino principale, il quale, insieme coll'aria bruciata, lancia nell'atmosfera l'acido non condensato.

La materia salina che si calcina nel compartimento B si agita continuamente con un riavolo (*rable*), sicchè si divide in piccole masse o grani (granulazione del solfato di soda). Quando questa operazione è terminata il solfato di soda si fa cadere sotto il suolo del forno nello spazio C, nel quale si raffredda. A tal uopo serve la piccola apertura *e*, la quale si tiene chiusa durante la calcinazione del solfato di soda, col mezzo di un coperchio di ferraccio.

L'acido solforico che s'impiega nell'operazione descritta, è quello che si estrae dalle camere di piombo, e segna 50° all'areometro. Per 100 chil. di sale marino se ne impiegano 120 chil.

Operando nel modo che abbiam descritto, si ottengono due sorta d'acido cloridrico; uno, più puro; quello che si raccoglie nelle bottiglie *h h'*, si destina a differenti usi chimici; l'altro, che si raccoglie nelle bottiglie delle serie *i'' i''*, si riserba per usi nei quali la purezza non si richiede, come, ad esempio, per la preparazione del cloro ecc.

§ 1281 — Simile al modo di procedere che abbiam descritto, è

quello che si segue dai fabbricanti d'Inghilterra. Gli apparecchi dei quali essi fanno uso si prestano ad un lavoro rapido e grandemente produttivo.

Il forno a riverbero destinato alla preparazione del solfato di soda, è esso pure diviso in due compartimenti (fig. 289): l'uno C che riceve il sale marino e l'acido solforico, ed in cui si porta la scomposizione del sale a tal punto che quasi interamente se ne sia sprigionato l'acido cloridrico; l'altro B in cui si ultima la scomposizione. Questo compartimento, che costituisce essenzialmente il forno a riverbero, riceve direttamente la fiamma dal focolare A.

Il compartimento C è formato da una gran cassola emisferica di ferraccio D, sormontata da un vôlto quasi emisferico. Il sale marino e l'acido solforico s'introducono entro D per l'apertura *o*, la quale si tien chiusa durante la scomposizione del sale marino col mezzo di una lastra di ferro, sui cui orli si ammucchia alquanto sale marino in polvere, che si batte e si assoda a colpi di pala, e chiude le commessure. I due compartimenti comunicano tra di loro per mezzo dell'apertura *e*, la quale si chiude e si apre a volontà col mezzo d'una saracinesca.

Quest'apertura serve a far passare il sale marino quasi compiutamente convertito in solfato, da C in B. A tal uopo serve un'apertura praticata essa pure nel vôlto del forno, per la quale, alzata la saracinesca, e sospeso per poco il lavoro in B, un operaio introduce una pala di ferro a lungo manico, e spinge la massa salina in B. Il che fatto si rinnova la carica in D. L'acido cloridrico che si sprigiona in D vien ricevuto da un tubo *gg*, il quale lo porta nell'apparecchio condensatore. È questo costituito da una o più casse rettangolari EE, formate di pietre silicee insieme cementate con luto impermeabile ed inalterabile dall'acido cloridrico (1); in esse si apre per una faccia il tubo che porta l'acido cloridrico, e dalla faccia opposta parte il tubo che si apre poi nella cassa susseguente. In queste casse s'introduce acqua, la quale discioglie una parte dell'acido cloridrico: la soluzione acida si spilla col mezzo di una chiavetta, di cui ciascuna cassa è fornita. L'acido cloridrico non condensato nelle casse descritte, si conduce entro una torre F, alta parecchi metri,

(1) Il miglior luto che a ciò possa servire è una pasta fatta con solfato di barita e con olio siccativo.

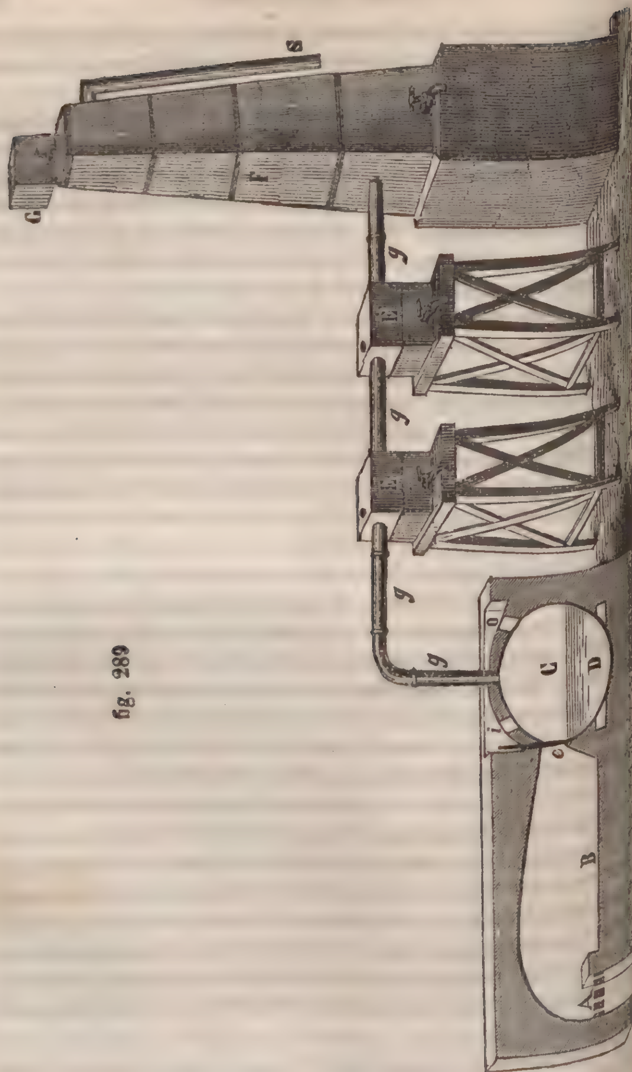


fig. 289

costrutta essa pure con lastre di pietra silicea (1) piena di *coke*, ed entro la quale si fa cadere un filo d'acqua col mezzo di una vasca G, situata alla sua parte superiore. Il tubo *g* si apre nella parte inferiore della torre; il gas cloridrico, ascendendo per questa, incontra l'acqua che si sparpaglia sopra il *coke*, ed in essa si scioglie. L'acido si raccoglie al basso della torre e se ne estrae col mezzo della chiave *r'*. Quanto rimane d'acido cloridrico gasoso ancor libero, è ricevuto alla parte superiore della torre da un tubo S, il quale discendendo fino a terra, va poi a prolungarsi tanto da raggiungere il cammino maggiore dell'officina, che lo lancia nell'atmosfera.

La fiamma e l'aria bruciata del focolare, dopo aver riscaldata la massa salina in B, ed averne ultimata la conversione in solfato di soda, trascinando seco il poco acido cloridrico che si svolge in questo compartimento stesso, passano entro canali, i quali circolano intorno alla cassola D, e la scaldano convenientemente promovendovi la scomposizione del sale marino; poi s'innoltrano per un canale sotterraneo, e si avviano al cammino principale, nel quale si disperdono. Nel canale che esse percorrono passa una corrente d'acqua, la quale arresta se non la totalità, almeno la maggior parte dell'acido cloridrico.

La carica che s'introduce nel compartimento C è di 510 chil. di sale marino, e 459 chil. d'acido solforico a 60° dell'areometro. A questo grado di concentrazione l'acido solforico non intacca sensibilmente il ferraccio. La cassola D dura ordinariamente da sei ad otto mesi, lavorando continuamente, e senza esigere riparazione. La scomposizione del sale marino in D si compie nel periodo di 1 ora e 1/2, onde in 24 ore vi si fanno sedici operazioni.

§ 1282. — Qualunque sia la disposizione dei forni, egli si comprende che una parte dell'acido cloridrico, non essendo condensata, dev'essere dispersa per l'aria insieme coll'aria bruciata dei forni. I vapori d'acido cloridrico sono grandemente nocivi alla vegetazione; le piante che ne sono tocche intristiscono, e prontamente si disseccano: di qui la necessità di servirsi di cammini di grandissima altezza (talvolta oltre 100 metri), i quali portano i vapori acidi in tal regione dell'atmosfera, da cui non possono cadere sul suolo senza essersi dapprima

(1) Le pietre, oltre all'essere cementate insieme con luto inalterabile, sono esternamente cerchiate di ferro.

diluiti in così ragguardevole massa d'aria che li renda innocui. L'altezza poi dei cammini ha ancora quest'effetto, che per l'aspirazione che essi determinano, più facile si fa il lavoro dei forni, ed il passaggio dei loro prodotti negli apparecchi di condensazione.

§ **1283**. — In alcune regioni, nelle quali per condizioni particolari di commercio l'acido cloridrico non ha valore, e nelle quali tuttavia uopo è che si converta una grandissima quantità di sale marino in solfato di soda, da cui poi si ricavi la soda artificiale, le officine si disposero in guisa, che l'acido cloridrico si disperda in totalità, siccome prodotto inutile. Così avviene nelle vicinanze di Marsiglia, dove il maggior numero dei fabbricanti di soda s'ingegnarono di perdere l'acido cloridrico, col minor danno e col minor dispendio possibile. Per tale oggetto si pensò da taluno di dirigere i vapori dei forni entro gallerie sotterranee, già anticamente scavate nelle montagne calcari che costeggiano il mare, là dove le officine sono stabilite; l'acido cloridrico vi si saturava in contatto col carbonato calcare. Questa disposizione non andò esente da inconvenienti, perciocchè corrodendosi le pareti delle gallerie, queste si allargarono a segno che i terreni sovrapposti sprofondarono. Il metodo ora generalmente seguito consiste nel dirigere l'acido cloridrico entro un canale CCC (fig. 290)

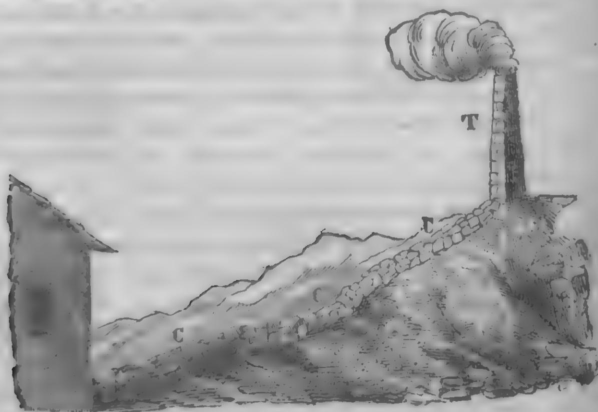


fig. 290

costrutto a fior di terra sul pendìo della montagna, e che giunto ad una vetta si termina in una torre T che fa le veci di cammino terminale. Il

canale è costrutto con mattoni o con pietre silicee, che insieme si cementano col corpo morto che rimane dopo la lisciviazione della soda greggia. Entro il canale si collocano pietre di carbonato di calce, le quali si tengono costantemente umide col mezzo di una corrente d'acqua che si conduce dall'alto della montagna, e che scorre in senso inverso a quello dei vapori acidi. L'acqua discioglie l'acido cloridrico, il quale reagendo sopra il carbonato calcare lo converte in cloruro di calcio, che sciolto si conduce al mare. Malgrado queste precauzioni, intente a neutralizzare l'acido, non puossi tuttavia evitare che una notevole quantità se ne estrichi dall'alto della torre T, cosicchè là dove parecchie officine si trovano accoste l'una all'altra, l'aria ne viene imbrattata, per modo che incomodo riesce il respirarla, e le montagne circostanti alle officine vengono isterilite.

In queste officine, nelle quali l'acido cloridrico tutto si disperde, i forni nei quali si scompone il cloruro di sodio sono più semplici di quelli che abbiamo descritti precedentemente. La figura 291 ne rappresenta la disposizione: *e* è il focolare, *rr* la graticola, *d* il ceneraio, *a* è l'altare (*autel*) che separa il focolare dal primo compartimento B, *g* è un'apertura laterale per la quale si lavora la materia durante la calcinazione; A è il secondo compartimento, nel quale per la porta *h*,

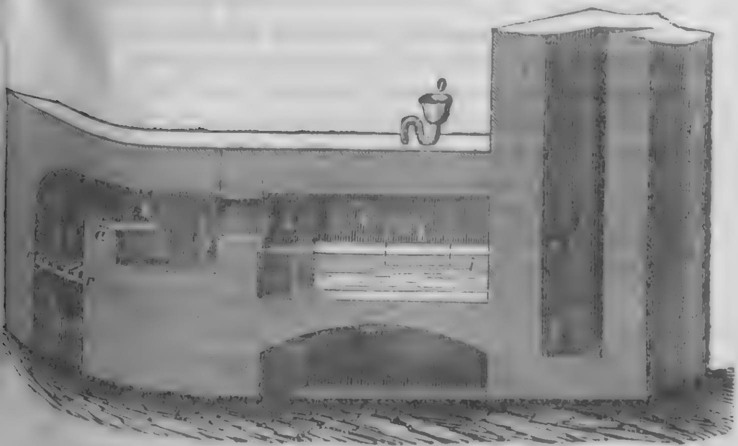


fig. 291

che è segnata a punteggio, s'introduce il sale marino; l'acido solforico si versa in questo compartimento col mezzo del tubo *o*, piegato ad S, e che perciò fa ufficio di valvola.

L'interno del compartimento stesso è coperto da una lastra di piombo *i i* conformata a modo di caldaia: cinque aperture *b b* stabiliscono una comunicazione tra A e B; *c c* sono aperture per le quali il secondo compartimento comunica col cammino. La fiamma del focolare, dopo aver calcinata la massa salina in B, viene in A a lambire il miscuglio d'acido solforico e sale marino, e determina la scomposizione di questo e la sua conversione in solfato; la massa già resa pastosa si estrae dalla apertura *h*, poscia si porta in B, dove, come dicemmo, si termina la calcinazione. La fiamma e l'acido cloridrico si lanciano nel cammino per le aperture *c c*. Il lavoro di questo forno non ha interruzione. Nei forni di grande dimensione le aperture *h*, *g* si ripetono ai due lati, talchè comodo riesce il rimestare la materia che si lavora tanto in A quanto in B, e l'estrarla dopo la calcinazione.

Un'operazione molto molesta per gli operai è l'estrarre la massa salina da A per portarla in B, perciocchè essendo essa fortemente riscaldata, abbondanti vapori d'acido cloridrico, ed assai molesti, se ne sprigionano.

Per evitare questo inconveniente usasi praticare nel fondo di A un'apertura *m*, la quale tiensi chiusa durante la scomposizione del sale marino con un coperchio di lastra di piombo, ma che si può aprire tostochè la reazione è quasi compiuta, e la massa reagente è divenuta pastosa, e vuol essere portata in B. Resa libera quest'apertura la massa salina si fa cadere in V sotto il vôlto che sostiene il compartimento A, dove si abbandona a raffreddamento. L'acido cloridrico che si svolge, mentre il sale vi soggiorna e si raffredda, è ricevuto da un'apertura *z* e trasportato nel cammino, per cui l'altro acido cloridrico già si disperde.

§ **1284**. — La scomposizione del cloruro di sodio, operata con qualsivoglia dei forni descritti, si rappresenta teoricamente dalla equazione



$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl,$$

dalla quale si deduce che 1 eq. di cloruro di sodio =730, richiede 612,5 d'acido solforico monoidratato, e fornisce 887 di solfato di soda anidro; od in altri termini, che per 100 di sale marino si richieggono

83,90 d'acido solforico a 66°, e si ottengono 121,37 di solfato di soda. Come già dicemmo non si adopera nei forni acido solforico a 66°, sibbene, o l'acido a 60 A, concentrato nelle caldaie di piombo per evaporazione, o quello che esce dalle camere di piombo, il quale segna solo 55° all'areometro. Sarà pertanto mestieri proporzionare la quantità dell'acido alla sua concentrazione. Così s'impiegherebbero da 100 a 102 d'acido solforico a 60°, e da 112 a 115 d'acido a 55°. In pratica, poichè un legger residuo di cloruro non decomposto non nuoce al buon risultamento della conversione del solfato di soda in carbonato, così sempre si tiene la proporzione dell'acido solforico alquanto al disotto dei limiti indicati dalla teoria.

La calcinazione del solfato di soda vuol essere spinta fino a tal segno che la massa salina sia interamente priva d'acqua e d'ogni traccia d'acido libero: è questa una condizione essenziale perchè riesca a buon risultamento la preparazione successiva del carbonato di soda.

§ 1285. — Trovasi in commercio il solfato di soda cristallizzato, e si conosce sotto il nome di *sale di Glaubero*. Per ottenere questo preparato si scioglie nell'acqua calda il solfato di soda preparato nei modi accennati (1); la soluzione bastantemente concentrata si versa entro vasi di legno, nei quali, col raffreddamento lento, essa depone grossi cristalli. La concentrazione dev'essere tale che la cristallizzazione non abbia cominciamento che a +30° incirca. Il sale che in tal maniera si conseguisce contiene 55,92 % d'acqua di cristallizzazione; esposto all'aria si sfiorisce; perciò è necessario che tolta l'acqua madre esso s'introduca tosto in barili ben chiusi.

Se a vece di abbandonare al riposo il liquido, lo si agita durante il raffreddamento, si otterrà un sale in cristalli minuti, i quali separati dall'acqua madre ed asciugati, si porranno pure entro barili ben chiusi: in commercio questo sale si denomina talvolta *sale d'Epsom* (2), e si vende in sua vece come rimedio purgante, di cui si valgono la medicina e la veterinaria.

(1) Se il solfato di soda provenisse dalla scomposizione del sale marino nei cilindri, sarebbe mestieri scioglierlo nell'acqua, ed a questo aggiungere alquanta calce sfiorita, la quale saturasse la proporzione d'acido libero che per avventura vi si contenesse.

(2) Il vero sale d'Epsom è solfato di magnesia.

§ 1286. — Nuovi procedimenti per la preparazione del solfato di soda. — Il procedimento dello scomporre il cloruro di sodio col mezzo dell'acido solforico è certamente il migliore, colà specialmente dove l'acido cloridrico ha uno smercio. Questo non è il caso più frequente, ed a buon diritto si lamenta la necessità in cui trovansi il maggior numero delle officine, di spendere somme assai rilevanti per l'unico scopo di ottenere una dispersione totale dell'acido cloridrico.

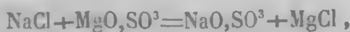
Vedremo nel seguito, che il cloruro di sodio reagendo in soluzioni opportunamente concentrate con solfato d'ammoniaca, si cangia in solfato di soda, mentre si forma cloridrato d'ammoniaca



$$NaCl + AzH^4O,SO^3 = NaO,SO^3 + AzH^4Cl.$$

Si può pertanto ricorrere a questa reazione, quando si abbia solfato d'ammoniaca che si voglia mutare in cloridrato. Certamente la quantità di solfato di soda che in tal maniera si può produrre è lontana dal poter bastare ai bisogni dell'industria.

Più profittevole deve considerarsi la produzione del solfato di soda che si fa nelle saline col mezzo delle acque madri ricche di solfato di magnesia: la reazione già da noi indicata (§ 1275), la quale ha luogo per abbassamento di temperatura a —3°, e che si esprime colla formola



$$NaCl + MgO,SO^3 = NaO,SO^3 + MgCl,$$

può fornire una non spregevole proporzione di solfato di soda senza spesa apprezzabile, tanto più quando si tragga partito ancora del cloruro di magnesio, che resta sciolto nelle acque madri.

Nelle regioni nelle quali abbondano le piriti di ferro, ed insieme il sale marino, siccome avviene in alcuni luoghi del litorale marittimo, sarebbe possibile ottenere solfato di soda seguendo il procedimento che fu proposto in questi ultimi anni dai signori Dellisse e Boucard.

Le piriti sono torrefatte: se l'operazione si fa in cilindri distillatori se ne può estrarre 18 $^0/_0$ del loro peso di solfo. Si potrebbe impiegare questo solfo convertendolo immediatamente in acido solforoso che s'impiegherebbe nel fabbricare acido solforico. Il residuo si abbandona all'aria e si bagna di quando in quando: si forma solfato di protossido di ferro, che si ricava colla lisciviazione.

La soluzione di solfato di ferro deve segnare 32° all'areometro di Baumé: si fa d'altra parte una soluzione di sale marino segnante 25°. Le due soluzioni si mescono in tal proporzione che per 1 eq. di solfato di ferro si trovi 1 eq. $+\frac{1}{4}$ incirca di sale marino. Il miscuglio si fa alla temperatura di +15°, poi si abbandona al raffreddamento a 0°. Dopo qualche tempo si ha uno strato di cristalli di solfato di soda, i quali si separano dall'acqua sopra nuotante, che è una soluzione di cloruro di ferro con alquanto cloruro di sodio e solfato di soda.

Il cloruro di ferro può impiegarsi nella tintura, nella fabbricazione del cloro, dell'acido cloridrico ecc.

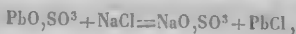
Il solfato di soda si purifica disciogliendolo nell'acqua, ed aggiungendo alla soluzione alquanto latte di calce; si forma solfato di calce che si precipita insieme con ossido di ferro. La soluzione filtrata fornisce solfato di soda esente da ferro. Quando le circostanze superiormente menzionate si verifichino, ed il clima si presti ad uno spontaneo abbassamento di temperatura, quale si richiede per determinare la reazione menzionata, niun dubbio che un siffatto modo di procedere si potrebbe seguire (1).

(1) Secondo gli autori di questo metodo il solfato di soda, così preparato, costerebbe franchi 2,40 i 100 chilogr., mentre col procedimento ordinario costerebbe 15 franchi.

Recentemente il sig. Margueritte suggerì un metodo di preparazione del solfato di soda, col quale si eviterebbe la lunga operazione dello scomporre coll'acido solforico il cloruro di sodio, e per conseguenza si eviterebbe altresì la spesa cagionata dall'impiego dell'acido solforico, il quale, come vedemmo, va poi interamente perduto nella conversione del solfato in carbonato. Di questo metodo diremo solo poche parole per farne comprendere la ragione.

Se scaldisi convenientemente in contatto dell'aria il solfuro di piombo, questo si converte per intero in solfato. Sarà adunque cosa non difficile il procurarsi questo solfato là dove si lavorano le galene (§ 869).

Se si faccia mescolanza di solfato di piombo e di cloruro di sodio, e questa si calcini in un forno a riverbero, si otterrà scambio di componenti, tra questi due corpi, con formazione di cloruro di piombo e di solfato di soda



$$PbO,SO^3+NaCl=NaO,SO^3+PbCl,$$

Si riconosce la produzione del cloruro di piombo dai vapori densi di questo corpo, che si sprigionano dalla materia che si calcina. La calcinazione si continua finchè cessino i vapori di cloruro. Questi si condensano in apparecchio opportuno. La

Un ultimo procedimento dobbiamo qui accennare, col quale si può preparare il solfato di soda, e che si commenda per la semplicità e facilità di esecuzione. Consiste esso nello scomporre, col mezzo del calore, una mistura di cloruro di sodio e di solfato di magnesia cristallizzato. Se infatti si scaldano insieme questi due sali, si otterrà la reciproca loro decomposizione, dalla quale emergeranno solfato di soda, acido cloridrico e magnesia, e ciò secondo l'equazione seguente:



$$NaCl + MgO,SO^3,HO = NaO,SO^3 + MgO + HCl.$$

Il sig. Ramon de Luna, a cui è dovuto il procedimento di cui discorriamo, scompone il miscuglio salino entro cilindri di ferraccio, e facilita la scomposizione coll'iniezione di alquanto vapore acquoso. L'acido cloridrico si condensa entro bottiglie contenenti alquanta acqua: la materia calcinata nei cilindri si porta a perfetta fusione: quando cessò lo svolgimento dell'acido cloridrico, essa si estrae, e

massa residua è solfato di soda con poco solfato di piombo: sciolta nell'acqua essa fornisce una soluzione limpida di pretto solfato di soda.

Il cloruro di piombo può facilmente rigenerare il solfato di piombo quando si faccia reagire in seno all'acqua con solfato di calce, o di magnesia ecc., od altro solfato, di cui si abbiano grandi quantità disponibili ed a buon mercato. L'acqua del mare, indebolita per addizione di alquant'acqua, serve all'uopo Il cloruro si converte per intero in solfato che s'impiega a nuova operazione.

La calcinazione del sale marino col solfato di piombo può farsi vuoi in un forno a riverbero, vuoi in cilindri analoghi a quelli che si adoprano per la preparazione del gas illuminante. Giova che la materia in fusione venga lambita o da una corrente d'aria, o da vapore acquoso: questo, raccogliendosi negli apparecchi condensatori, riterrebbe con sè il cloruro di piombo.

Il cloruro di potassio potrebbe esso pure con tal metodo convertirsi in solfato di potassa.

Aggiungiamo che il sig. Margueritte ha pure proposti nuovi metodi di preparazione dei carbonati di soda e di potassa. Essi consistono nel convertire il pirofosfato di piombo o di zinco, con cloruro di sodio o di potassio, ed ottenere così pirofosfato di soda e di potassa, e cloruro di piombo o zinco. Le soluzioni di pirofosfato di soda o di potassa, fatte reagire con calce caustica, forniscono fosfato di calce e soda caustica, o potassa caustica; queste facilmente si convertono in carbonati, col mezzo di una corrente d'acido carbonico.

Non entreremo in più minuti particolari intorno a questi procedimenti, i quali forse non riceveranno mai così estese applicazioni, come le ottenne il metodo di Leblanc e Dizé.

rotta in pezzi si sottopone alla lisciviazione. La soluzione contiene solfato di soda con alquanto solfato di magnesia non scomposto: ad essa si aggiunge latte di calce finchè il liquido abbia una leggerissima reazione alcalina. La calce scompone il solfato di magnesia, precipitandone questa, e generando solfato di calce, che esso pure si precipita



$$MgO,SO^3+CaO=MgO+CaO,SO^3.$$

Il liquido si filtra, quindi si sottopone alla evaporazione. Se ne ottiene solfato di soda di ragguardevole purezza, col cui mezzo quindi si prepara il carbonato di soda.

Questo modo di operare evidentemente non si può porre in esecuzione che in quelle regioni nelle quali abbonda il solfato di magnesia. Già vedemmo come di questo sale si possano estrarre considerevoli quantità dalle acque madri delle saline (1).

§ 1287. — **Soda fattizia o soda artificiale.** — La conversione del solfato di soda in carbonato di questa base, è il problema che vittoriosamente risolsero Leblanc e Dizé. Il procedimento che eglino proposero è ancora al presente seguito in tutte le officine, senza che l'esperienza di oltre sessant'anni (2) vi abbia potuto sostituire altro migliore, od introdurre alcuna essenziale modificazione.

Le materie che a tal uopo si adoprano sono il solfato di soda, il carbone ed il carbonato di calce. Le proporzioni di questi materiali reagenti, furono determinate sperimentalmente dagl'inventori, sono pur quelle che si accordano colla teoria chimica di questa operazione; esse servono di norma in tutte le officine.

Leblanc e Dizé trovarono sperimentalmente che le migliori proporzioni sono le seguenti:

Solfato di soda	200
Carbonato di calce	200
Carbone	100

Poco diverse dalle accennate sono le proporzioni che si adoprano al presente, le quali oscillano tra

(1) *Technologiste*, ottobre 1855.
(2) Cioè da 1790.

			(1)	(2)	(3)
Solfato di soda . .	200	200	200	240	200
Carbonato di calce .	200	220	210	200	208
Carbone	110	110	106	105	133

Queste materie triturate, ed insieme mescolate, si sottopongono alla calcinazione in un forno a riverbero: egli è durante questa operazione che si opera la chimica mutazione loro, la quale ha per effetto che la calce si trovi ridotta a solfuro di calcio, e la soda del solfato convertita in carbonato. Secondo questa vista teorica basterebbe che si soddisfacesse a questa equazione



$$NaO,SO^3+CaO,CO^2+4C=NaO,CO^2+CaS+4CO.$$

Così 1 eq. di solfato di soda =887 ed 1 eq. di carbonato di calce =625, con 4 eq. di carbone =300, darebbero 1 eq. di monosolfuro di calcio =450, 1 eq. di carbonato di soda =662, e 4 eq. d'ossido di carbonio =700. Se non che l'esperienza ha dimostrato, che se così si procedesse, i due prodotti, carbonato di soda e solfuro di calcio, ambidue solubili, non potrebbero separarsi l'uno dall'altro, e sciolti contemporaneamente reagirebbero tosto l'uno sull'altro in guisa che ne nascerebbero immediatamente solfuro di sodio e carbonato di calce, giusta l'equazione



$$CaS+NaO,CO^2=CaO,CO^2+NaS.$$

A questo grave inconveniente si ovvia nella fabbricazione della soda artificiale accrescendo la proporzione del carbonato di calce, sicchè invece del pretto monosolfuro di calcio CaS, si conseguisca un ossisolfuro di calcio 2(CaS),CaO (§ 558), corpo, il quale si forma ad elevata temperatura quale è quella dei forni da soda, e che ha la proprietà di non sciogliersi sensibilmente nell'acqua, resistendo oltracciò senza scomporsi al contatto di una soluzione di carbonato di soda (4). Per conseguire questo risultamento è necessario soddisfare

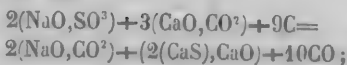
(1) Per la soda che dicesi ricca.

(2) Per la soda delle biancherie.

(3) Musspratt.

(4) Parecchi chimici opinavano che la composizione dell'ossisolfuro di calcio debba esprimere colla formola 3(CaS),CaO.

alla seguente equazione



$$2(NaO,SO^3)+3(CaO,CO^2)+9C=$$
$$2(NaO,CO^2)+(2(CaS),CaO)+10CO\,;$$

onde le proporzioni reagenti debbono essere

2 eq. di solfato di soda	=1774
3 eq. di carbonato di calce . . .	=1875
9 eq. di carbonio	= 675
	4324

dalle quali si ricavano,

2 eq. di carbonato di soda . . .	=1324
1 eq. di ossisolfuro di calcio . . .	=1250
10 eq. d'ossido di carbonio	=1750
	4324

Le proporzioni sovraccennate corrisponderebbero a

Solfato di soda	200
Carbonato di calce	211
Carbonio	76

La diversità che si osserva tra queste proporzioni teoriche e quelle che si seguono nella pratica, si dichiara bastevolmente quando si consideri: 1° che il carbone che si adopera non rappresenta un peso eguale al suo di carbonio chimicamente puro, giacchè esso contiene acqua interposta e materie terrose; 2° che il carbonato di calce non è mai chimicamente puro, ma contiene, in proporzioni variabili, acqua interposta, spesso altresì carbonato di magnesia, silicato d'allumina, silice; 3° che il solfato di soda esso pure più o meno si allontana dall'assoluta purezza, trovandovisi sempre alquanto cloruro di sodio; d'altronde, vedremo tra poco, essere opportuno che il carbone e la calce si adoprino in alquanta eccedenza.

La scelta dei materiali da impiegarsi è certamente dipendente dalle condizioni locali nelle quali si trova l'officina. Migliore di tutti i carboni per purezza, sarebbe il carbone vegetale, se il suo prezzo non fosse soventi volte troppo elevato. Usasi generalmente in Inghilterra,

in Francia, nel Belgio il carbone fossile (*litantrace*). Potrebbero pure anche adoprarsi le ligniti, se povere di materie terrose (1); si destinano a quest'uso i polvigli e frantumi di carbone delle miniere o dei magazzini. Il carbonato di calce può prendersi tra le pietre a calce, i marmi bianchi e simili: la creta (*craie*) od il deposito calcare che formasi in seno ad alcune acque ricche di bicarbonato di calce, ed in genere i calcari dotati di poca coesione, sono da scegliersi fra gli altri. In generale quanto più puro è il carbonato di calce, tanto più acconcio esso riesce a questa fabbricazione. I calcari dolomitici grandemente magnesiaci, e quelli che abbondano di silicato d'allumina debbono rigettarsi.

Affinchè queste materie convenientemente reagiscano, giova che esse sieno mescolate allo stato di polvere grossolana o di minuti frantumi. Il dividerle in polvere colle macine sarebbe operazione costosa e non necessaria, tuttochè si comprenda che quanto meno voluminose saranno le masse, tanto più facilmente esse reagiranno sotto l'azione del calore, e tanto più omogeneo sarà il prodotto (2).

§ **1288**. — L'operazione si eseguisce in forni a riverbero, la cui più semplice forma è rappresentata dalle figure 292 e 293. Il suolo *d d* di questo forno è ovale (3), a superficie orizzontale, e costrutto con ottimi mattoni refrattarii: *a* è la graticola, *b* il ceneraio, *l* è la porta del focolare, *i* è un'apertura laterale munita di porta, per la

(1) Un distinto fabbricante di prodotti chimici d'Inghilterra, interpellato da me qual fosse il miglior carbone da adoprarsi nella fabbricazione della soda, mi rispose doversi preferire il litantrace, che molto meglio riesce che il carbone vegetale. Questa preferenza troverebbe, a parer mio, la sua ragione 1° nella fusibilità di questo combuslibile, il quale, ridotto a mollezza pel calore, s'impasta e si mesce meglio col carbonato di calce e col solfato di soda, che nol farebbe un combustibile infusibile; 2° nell'abbondanza di prodotti gasosi che il litantrace fornisce sotto l'azione del calore, prodotti abbondantemente carbo-idrogenati, i quali, nel loro estricarsi, smuovono ed impastano la massa della materia che si calcina, ed operano prontamente la riduzione del solfato di soda in solfuro.

(2) In Inghilterra generalmente si accontentano i fabbricanti di rompere il carbonato di calce in frantumi, i quali talvolta hanno diametro di parecchi centimetri. Una troppo grande divisione nuocerebbe, poichè la corrente d'aria che si stabilisce nel forno, ne esporterebbe una parte notevole della carica.

(3) I forni che si costrussero da Leblanc e Dizé erano rettangolari; la loro forma non era favorevole ad un lavoro regolare, perchè la materia che si trovava negli

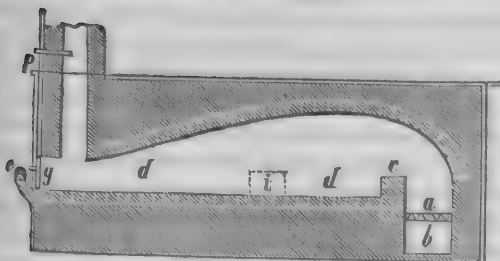


fig. 292

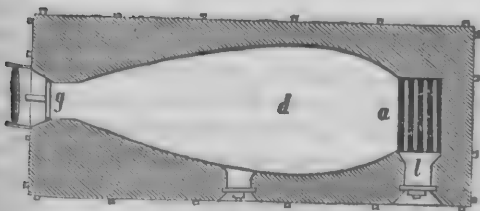


fig. 293

quale s'introduce la carica nel forno, *g* è un'altra porta collocata all'estremo del forno opposto al focolare; ambedue le porte servono a rimestare la materia che si calcina entro il forno: perciò la porta *g* è munita di un rullo orizzontale *e*, su cui l'operaio può appoggiare e maneggiare senza fatica un riavolo, ossia una lunga spranga di ferro, che egli introduce per un estremo entro il forno. Sopra la porta *g* s'innalza il cammino (1), munito di registro, con cui puossi a volontà moderare la corrente dell'aria. Quando il forno è già scaldato a rosso

angoli non potea facilmente smuoversi dall'operaio, e non veniva bastantemente riscaldata. Payen, Darcet, Clement-Desormes, ricorsero ai forni ovali, i quali riflettono più uniformemente il calore sulla materia che si calcina, e meglio si prestano ad un regolare e facile rimestamento di essa.

(1) Nelle grandi officine nelle quali numerosi forni a soda sono stabiliti in un'area circoscritta, i cammini di questi non s'innalzano, ma si curvano in basso, e sboccano in canali sotterranei, i quali tutti poi si aprono nel cammino principale dell'officina.

s'introduce per la porta *i* la carica, la quale vuol essere proporzionata all'ampiezza del forno. Durante l'introduzione della materia, e per qualche tempo ancora dopo questa operazione, riesce indispensabile moderare l'afflusso dell'aria col chiudere il registro *p*; senza questa precauzione una parte del miscuglio sarebbe trascinata fuori dal forno ed inevitabilmente perduta. Tosto che la massa salina comincia a rammollirsi alla superficie, si chiudono le porte del focolare, si apre il registro, sicchè la temperatura del forno si elevi considerevolmente. Poco tempo dopo l'operaio introduce nel forno un riavolo (*rable*) a due rebbi (*denti*), col quale egli solca la superficie della materia, e mesce la parte di essa che è già rammollita, con quella che ancora è polverosa.

Anche in questo periodo di tempo è mestieri badare che la corrente d'aria non sia troppo violenta, perchè non si faccia perdita di materia. Si cessa dal rimestare, e si lascia che nuovo rammollimento si faccia alla superficie, poi si ricomincia a smuovere la massa, e così si prosegue finchè la materia sia tutta pastosa. A questo punto riesce necessario il continuo agitare la massa per facilitare la reazione, la quale si manifesta collo svolgersi di fiamme bianche ed azzurre, generate da ossido di carbonio che si sprigiona, e provenienti dall'azione riducente del carbone. Innoltrandosi l'operazione vuolsi non più cessare dal rimescolamento, finchè fattasi la pasta quasi liquida, più rari si mostrano gli sbuffi di gas combustibili, quindi cessano quasi affatto, e la massa si mostra in fusione tranquilla. A questo segno si riconosce che la reazione è compiuta: la *soda greggia* deve allora essere tolta dal forno.

Questa operazione si fa per la porta laterale *i*, ed a ciò serve un riavolo che opera a modo di raschiatoio, col quale la materia fusa si raduna verso la porta: ordinariamente essa si fa cadere entro una cassa di ferro di forma rettangolare, nella quale si rappiglia e si solidifica. Nelle fabbriche inglesi generalmente la soda greggia si fa cadere sul suolo dell'officina sotto la porta del forno, e quivi, con una specie di spatola, si configura grossolanamente in un pane prismatico. La prima pratica è migliore della seconda, perciocchè la materia rinchiusa nella cassa trovasi al riparo dal contatto dell'aria che potrebbe alterarla per ossidazione. Giova inoltre che la cassa non sia più alta di 15 cent. incirca, affinchè la massa solidificata possa più facilmente rompersi in pezzi, e disporsi così alla lisciviazione. Ad

ogni modo la massa raffreddata si pone in serbo, disposta ad essere lisciviata.

§ 1289. — Alcune osservazioni tornano qui acconce. Considerando la natura delle materie reagenti, e l'andamento della operazione, chiaro apparisce che questa consiste in una riduzione, che si opera dal carbone, e che si mostra nell'ossido di carbonio che si sprigiona, e nella formazione del solfuro di sodio, che poi si converte in solfuro di calcio. Se mancasse il carbone, una parte del solfato di soda rimarrebbe inalterata; perciò si eccede sempre la misura del carbonio che è indicata dalla teoria (§ 1287). Oltracciò durante tutta l'operazione giova che la corrente d'aria siffattamente si moderi, che l'atmosfera dell'interno del forno riesca, se non affatto riducente, almeno non sensibilmente ossidante. Se abbondasse l'ossigeno nell'area del forno una parte del carbonio arderebbe, resa perciò inutile per la riduzione: ed inoltre il solfuro stesso di sodio ed il solfuro di calcio, si ossiderebbero tosto dopo la loro formazione, onde l'operazione riuscirebbe incompiuta. Queste considerazioni rendono ragione della necessità di munire il forno di registro, con cui si possa moderare l'afflusso dell'aria; esse spiegano pure l'opportunità di agitare continuamente la massa durante la reazione, affinchè questa si faccia rapida quanto è possibile, e finalmente dell'opportunità di estrarre la materia già lavorata dal forno, perchè più oltre non venga esposta all'azione dell'ossigeno dell'aria bruciata; azione che più pericolosa torna sul termine della riduzione, dacchè una parte del carbonio già venne bruciata, e cessa lo svolgimento dell'ossido di carbonio, gas riducente, e che può proteggere la massa dall'ossidazione. Se il solfuro di calcio nuovamente si ossidasse, si convertirebbe in solfato di calce, il quale, nella susseguente operazione di lisciviazione, reagirebbe col carbonato di soda e ripristinerebbe il solfato di soda.

§ 1290. — Il colore della massa calcinata non è sempre lo stesso. Nelle fabbriche inglesi esso volge al bruno, nelle fabbriche del mezzodì della Francia per lo più è nero: la diversità del colore evidentemente dipende dalla diversa natura dei materiali impiegati. Così una calce alquanto ferruginosa, od un carbone contenente pirite di ferro, daranno una tinta piuttosto volgente al bruno. Generalmente si considera come condizione favorevole il rimanere nella massa della soda greggia alquanto carbone in eccedenza; esso d'altronde rende la materia più permeabile all'acqua nell'operazione della lisciviazione.

La carica che per ogni operazione s'introduce nel forno, ed il tempo che si richiede per una compiuta conversione della soda in carbonato, variano secondo le dimensioni dei forni. Nelle officine di Marsiglia il forno riceve 600 chil. di miscuglio per ogni carica; l'operazione dura 3 ore all'incirca, onde in 24 ore si lavorano 4800 chilogr. di materia. Maggiori dimensioni permetterebbero cariche maggiori (1).

§ **1291**. — A questa maniera di procedere si fa giusto rimprovero pel grande sciupìo che vi si fa del combustibile; infatti, dai forni descritti, escono i gas perduti e l'aria bruciata a temperatura elevatissima, e trascinano con sè una quantità ingente di calore che evidentemente si potrebbe utilmente impiegare. Oltracciò egli è manifesto che ad ogni nuovo caricamento del forno, vi s'introducono materie ancora fredde, e che assai tempo si richiede prima che convenientemente riscaldate reagiscano.

Per queste ragioni usansi ora generalmente forni a doppio compartimento, la cui disposizione è rappresentata dalle figure 294 e 295.

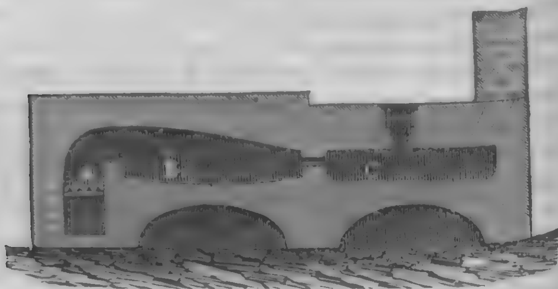


fig. 294

In questo forno si eseguiscono contemporaneamente le due operazioni, la conversione del cloruro di sodio in solfato di soda, e la mutazione di questo in soda greggia. La prima operazione si fa nel compartimento C, a cui perviene la fiamma del compartimento B con una quantità di calore tale da bastare abbondantemente a deter-

(1) Si può stabilire in massima che la carica dev'essere di 136 a 140 chil. per ogni metro quadrato di superficie.

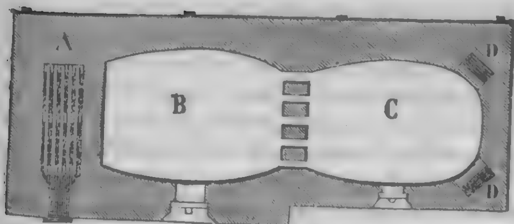


fig. 295

minare la compiuta scomposizione del sale marino col mezzo dell'acido solforico. Il suolo di C è costrutto con pietre silicee (*grès*) perchè non si alteri per l'azione degli acidi; le aperture D D ricevono i prodotti della combustione, e l'acido cloridrico che loro è compagno, e che li guida a disperdersi nel modo che fu descritto al § 1283. Il solfato di soda granulato si estrae da questo compartimento, e si mescola, dopo il raffreddamento, colle proporzioni convenienti di carbone e carbonato di calce, poi s'introduce nel compartimento B, in cui si opera la conversione del solfato in carbonato. A, è il focolare. Il cammino è munito qui pure di registro che regola la corrente dell'aria.

Si comprende facilmente che quando non si congiungano insieme nel medesimo forno le due operazioni summenzionate, il secondo compartimento C, può destinarsi al riscaldamento delle cariche successive, di solfato di soda, carbonato di calce e carbone, le quali, portate in esso a calore rosso, vengono poi, col mezzo di pale, spinte nel primo compartimento, e quivi convertite in soda greggia. Una disposizione di questo genere si vede rappresentata nella figura 296, dove si



fig. 296

scorge, accanto al focolare F, lo spazio A, in cui si fa la soda greggia, separato col mezzo di un semplice muricciuolo dallo spazio B, in cui il miscuglio da calcinarsi si porta a calore rosso, e si dispone a fusione. La figura indica ancora come il calore perduto di questo forno si possa impiegare ad evaporare nelle due caldaie C e D le soluzioni di carbonato di soda ottenute colla lisciviazione della soda greggia, siccome si vedrà più oltre (1).

L'ispezione della figura 296 fa pure comprendere come si possa con un forno a tre compartimenti eseguire tre operazioni distinte col medesimo focolare, e perciò con grande risparmio di combustibile. Così se nella figura stessa si sopprima la caldaia D, e le si sostituisca un vôlto munito di aperture convenientemente disposte per introdurre in C il sale marino e l'acido solforico, si potrà col forno stesso ottenere solfato di soda in C, calcinare questo sale in B, poi nel primo compartimento A si eseguirebbe la mutazione del solfato di soda in carbonato. L'acido cloridrico si disperderebbe come abbiamo detto a § 1283.

§ **1292.** — La soda greggia (detta dagl'Inglesi *blackash* o *soda ball*, dai Tedeschi *rohe soda*), venne analizzata da parecchi chimici in questi ultimi anni. Ecco i risultamenti delle loro indagini:

	BROWN (Glascow)	UNGER (Cassel)	RICHARDSON (Newcastle)
Carbonato di soda . .	33,640	23,57	9,89
Soda caustica . . . :	0,609	(4) 11,12	(4) 25,64
Alluminato di soda . .	2,350	—	—
Solfato di soda . . .	1,160	1,99	3,64
Solfuro di sodio . . .	1,130	—	—
Cloruro di sodio . . .	1,913	2,54	0,60
Oltremare	(2) 0,295	—	—
Ossisolfuro di calcio .	(3) 29,172	(3) 34,76	(3) 33,57

(1) In un forno a doppio compartimento, e di piccole dimensioni, ogni carica è di 300 chil. di miscuglio. Ogni operazione dura un'ora incirca, cosicchè in 24 ore si lavorano 7200 chil. di materia.

(2) Polvere di colore verde, composta di silice, allumina e poca calce.

(3) Questi tre chimici ritengono essere l'ossisolfuro di calcio della soda greggia composto secondo la formola $3CaS + CaO$.

(4) Soda caustica allo stato d'idrato.

	Brown (Glascow)	Unger (Cassel)	Richardson (Newcastle)
Calce caustica. . . .	6,301	—	—
Carbonato di calce . .	—	12,90	15,67
Sabbia	4,285	2,02	0,44
Solfuro di ferro . . .	4,917	2,45	1,22
Silicato di magnesia . .	3,744	4,74	0,88
Carbone	7,998	4,59	4,28
Acqua igroscopica . .	0,700	2,10	2,17

Nell'esaminare i numeri consegnati nel precedente quadro, si scorge che la scomposizione del solfato di soda è, per così dire, compiuta.

Infatti ritenendo che in media si faccia il miscuglio con

Solfato di soda	100
Carbonato di calce	100
Carbone	55

si ha in 100 parti

Solfato di soda	39

dei quali non si rinvengono che al più 3,64 nella soda greggia.

Merita osservazione una differenza notevole, tra le riferite analisi, relativa alla proporzione tra il carbonato di soda e la soda caustica. Pochissima soda allo stato di causticità rinvenne Brown: per rintracciarla si servì di veicolo alcoolico, che scioglie la soda caustica, non il carbonato di soda. Gli altri due chimici probabilmente adoprarono acqua, la quale scioglie soda caustica e carbonato ad un tempo; così operando essi posero quest'ultimo sale in condizione favorevole per reagire colla calce caustica in eccedenza, e convertirsi in soda caustica: la qual cosa viene poi maggiormente dimostrata dall'avere Brown rinvenuto 6,301 di calce allo stato di causticità, mentre gli altri due trovarono la calce combinata coll'acido carbonico. Il cloruro di sodio, che si rinvenne sempre in piccola quantità, corrisponde a quel tanto di questo sale che preesisteva nel solfato di soda. La sua presenza dimostra che questo sale non si altera punto nel procedimento descritto, e prova quanto sia necessario ottenere nella preparazione del solfato di soda una compiuta scomposizione del sale marino.

§ 1293. — **Lisciviazione della soda greggia.** — La massa della soda greggia contiene alcune sostanze solubili nell'acqua, altre insolubili. A separare queste da quelle si procede all'operazione della lisciviazione. La soda greggia si rompe a colpi di martello, prima in grossi pezzi, poi in frantumi, e si dispone con questa operazione ad essere penetrata rapidamente dall'acqua; talvolta, rotta in grossi pezzi, s'inumidisce con poc'acqua, poi si tritura grossolanamente, o con una macina, o con cilindri giranti e scanalati.

L'apparecchio lisciviatore è rappresentato nella fig. 297, 1. Esso si compone di parecchi vasi di ferro in lamiera ABCDE, disposti sopra una gradinata. La figura rappresenta una serie di cinque vasi soltanto; ma in parecchie officine il numero loro ascende a dieci, dodici od anche più. Il primo vaso A è di maggiore ampiezza dei seguenti. Agli orli suoi sovrasta un piano K di ferraccio pendente leggermente verso di esso. Tutti i vasi sono muniti di tubi *ll*, i quali partendo dalla parte loro inferiore, a 15 centimetri incirca dal fondo, vengono, piegandosi a modo di S, ad aprirsi sopra l'orlo del vaso immediatamente sottoposto. Evidentemente, quando si faccia venire acqua in A, questa vi si raccoglierà finchè il suo livello giunga all'altezza dell'orifizio libero del tubo di cui questo serbatoio è munito, poi, continuando l'afflusso, essa si verserà in B, dal quale a suo tempo fluirà in C, D ecc. Il tubo di cui è provveduto il vaso inferiore della serie, E, si apre sopra una serie di parecchi serbatoi rettangolari FF', i quali sono due soltanto nella figura, ma sono per lo più in numero maggiore: essi comunicano l'uno con l'altro per mezzo di aperture praticate nei sepimenti che li dividono ed a pochi centimetri sotto il loro orlo. Così questi serbatoi si riempiranno successivamente di liquido, quando questo si faccia venire nel primo di essi.

La soda greggia ridotta in pezzi è introdotta entro panieri di lamiera di ferro *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, o, per dir meglio, entro casse di ferro traforate. Ciascuna di queste è provveduta di due anelli o manichi, entro cui si fa passare una barra di ferro robusta, col mezzo della quale due operai la possono sollevare e trasportare. Così riempiuti essendo d'acqua tutti i vasi A, B, C ecc., si comincia dall'immergere nel vaso E una copia di cesti: le barre con cui ciascun d'essi si maneggia e si trasporta, appoggiansi sugli orli del vaso, e li sostengono durante l'immersione: dopo che questi soggiornarono da 25 o 30 minuti nel vaso E, essi son presi e trasportati in D, dove s'immergono entro acqua ancor vergine.

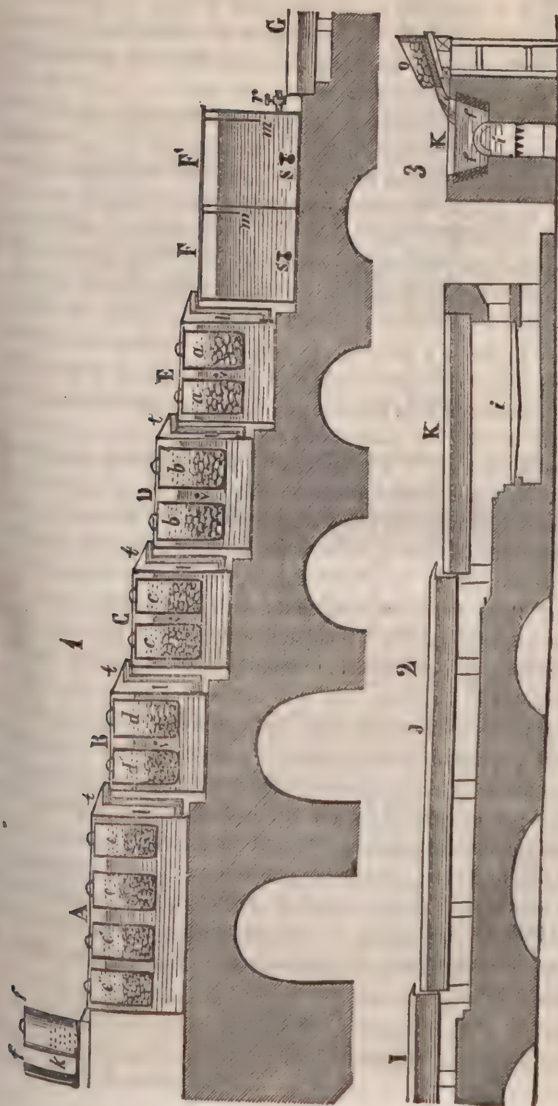


Fig. 297

Nel vaso E si pongono nuovi cesti pieni di soda greggia non ancora lisciviata, che a lor volta vi soggiornano 25 o 30 minuti, e poi si trasportano in D, d'onde i cesti, già due volte immersi, si trasportano in C; così si continua finchè i cesti che pei primi si posero in E siano giunti in A, e quivi abbiano soggiornato il tempo dovuto. Poi si estraggono e si collocano sul piano inclinato K, su cui rimangono quanto fa d'uopo perchè tutto il liquido onde la materia loro è imbevuta, ne goccioli e cada nel vaso A. I piani inclinati *tt*, collocati tra l'uno e l'altro dei vasi lisciviatori, conducono in questi quel tanto di soluzione che gocciola dai panieri mentre si trasportano. Durante questa manovra dei panieri, ed a ciascun rinnovamento di questi, si fa pervenire acqua entro il vaso A, ed in tal quantità, che da esso ne fluisca in B, presso a poco quanto questo già ne contiene: ciò non può avvenire senza che egual copia di liquido fluisca da B in C, e così da C in D, e finalmente da E nel serbatoio sottoposto F. Così in questo si raccoglie la soluzione concentrata, la quale vi si accumula finchè una parte se ne versi in FF' ecc. In questi vasi la soluzione si chiarifica col riposo, poi, per mezzo d'una chiave *r*, si versa entro le caldaie evaporatrici. Durante la lisciviazione giova poter mantenere l'acqua a tal temperatura per cui si favorisca lo sciogliersi del carbonato di soda, e se ne impedisca la cristallizzazione; per tal ragione ciascuno dei vasi B, C, D ecc. è provveduto d'un tubo comunicante con una caldaia ed aprentesi in V, col cui mezzo vi si può lanciare tanto vapore che basti a portarne la temperatura a $+45^{\circ}$ o 50°. Egualmente i serbatoi FF' ricevono tubi *mm* portanti vapore. Essi hanno poi alla lor parte inferiore le chiavi *ss*, col mezzo delle quali se ne può estrarre a volontà la soluzione, e la posatura che vi si accumulò. Questo modo di lisciviazione detta metodica, procura economia di tempo; per esso si toglie, per dir così, interamente quanto contiene di solubile la soda greggia; le soluzioni si conseguiscono sempre a 28° o 30° di Baumé, cioè a tal grado di concentrazione che possano concentrarsi nelle caldaie senza grave dispendio di combustibile.

§ **1294.** — Terminata la lisciviazione rimane un corpo morto e residuo insolubile che si rigetta siccome inutile. Ne diamo qui la composizione:

	Brown	Unger
Carbonato di calce	24,220	19,56
Ossisolfuro di calcio	20,363	32,80
Carbone	12,709	2,60
Silicato di magnesia	5,987	6,91
Sabbia	5,746	3,09
Sesquiossido di ferro	5,716	3,70
Solfato di calce	4,281	3,69
Iposolfito di calce	tracce	4,12
Bisolfuro di calcio	3,583	4,67
Monosolfuro di calcio	8,527	3,25
Idrato di calce	5,582	11,79
Solfuro di sodio	—	1,78
Carbonato di soda	1,309	—
Acqua igroscopica	2,100	3,45

Diremo più tardi dell'impiego che si può fare di questi residui.

§ 1295. — Le soluzioni ottenute colla lisciviazione hanno una densità corrispondente a 28° o 30° di Baumé. L'apparecchio lisciviatore può essere disposto in modo che le soluzioni vengano immediatamente ricevute in una prima caldaia, a cui fanno seguito due o più altre, delle quali l'ultima è riscaldata direttamente su d'un forno, il cui calore perduto serve a promuovere l'evaporazione nelle caldaie precedenti. Tale disposizione è rappresentata eziandio nella figura 297, 2 e 3.

G, I, J, K sono le caldaie, delle quali l'ultima K è collocata sopra il focolare *i*, e riceve il riscaldamento diretto: la figura mostra come la soluzione possa successivamente passare dall'una all'altra caldaia, e come queste siano collocate sopra un cammino orizzontale, per cui scorre l'aria bruciata del forno *i*. La temperatura pertanto a cui si assoggetta la soluzione di carbonato di soda, va via via crescendo a misura che essa si concentra. Nella caldaia K il liquido si porta a forte bollizione; il carbonato di soda se ne precipita in cristalli confusi, e si raccoglie nelle parti laterali più profonde della medesima in *ff* d'onde si estrae. Se le prime porzioni sono imbrattate di materie straniere, si raccolgono separatamente, e si ridisciolgono nella prima caldaia. A questo modo si può ottenere una buona parte della soda allo stato di carbonato.

§ **1296**. — Nel maggior numero delle fabbriche di soda la concentrazione della soluzione di carbonato di soda si eseguisce entro forni, dei quali abbiamo la rappresentazione nella figura 298. Q, è

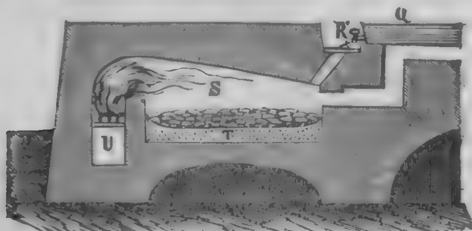


fig. 298

la caldaia in cui si contiene la soluzione a 31° A. Essa è munita d'una chiave R, col cui mezzo la soluzione si fa fluire entro un forno a riverbero S. Scorgesi nella figura che al disotto della chiave R v'ha un canale praticato nel vôlto del forno, e coperto internamente di ferraccio, la cui apertura superiore sta chiusa con un coperchio, tolto il quale la soluzione può farsi cadere nel forno. Il suolo di questo, formato di mattoni, è coperto d'uno strato fortemente battuto di carbonato di soda (sale di soda), il quale lo protegge dall'azione corrodente della soluzione da evaporarsi. Nel focolare U bruciasi *coke*, col quale ben tosto si porta l'interno del forno alla temperatura del calore rosso: allora si apre la chiave R, e si fa fluire la soluzione. Questa ben presto entra in bollizione, si rigonfia quindi, e finalmente si dissecca: s'agita allora la massa salina con un riavolo, si divide e si secca, quindi si estrae in polvere grossolana, o, come dicesi, granulata e bianca. Terminata questa operazione si fa fluire ancora una seconda carica di liquido, e così si continua.

La massa salina riesce talvolta bigia o nerastra per la presenza di materie organiche: queste si possono bruciare; perciò si getta alcun poco di litantrace nel focolare, e, chiuse le porte di questo, si fa in modo che il forno si riempisca di fumo: la massa salina si copre di nero di fumo; dopo breve tempo si apre l'accesso all'aria; la materia carbonosa si brucia e con essa le sostanze organiche.

Nelle officine ben disposte, raro è che a quest'operazione si destini un fuoco speciale. Per lo più si trae partito per tal uopo del calore

perduto di altri forni, siccome si scorge nella figura 296, dove le fiamme superstiti di due operazioni, eseguite nei compartimenti, servono ancora, prima di perdersi, a concentrare la soluzione di carbonato di soda nella caldaia D, dalla quale il liquido concentrato viene quindi fatto fluire per mezzo d'un canale nel compartimento C sottoposto, in cui l'evaporazione si compie fino a siccità.

§ 1297. — Il prodotto che in questo modo si conseguisce si compone in gran parte di carbonato di soda, ma contiene eziandio una ragguardevole proporzione di soda caustica e solfuro di sodio, siccome risulta dalle analisi seguenti, eseguite da Brown (1):

	1	2
Carbonato di soda	68,907	65,513
Idrato di soda	14,433	16,072
Solfato di soda	7,018	7,812
Solfito di soda	2,231	2,134
Iposolfito di soda	tracce	tracce
Solfuro di sodio	1,314	1,542
Cloruro di sodio	3,972	3,862
Alluminato di soda	1,016	1,232
Silicato di soda	1,030	0,860
Materie insolubili	0,814	0,974

La soda caustica è proveniente dalla reazione della calce caustica col carbonato di soda durante la lisciviazione della soda greggia.

Per lo più questo prodotto si sottopone ad una seconda calcinazione in un altro forno a riverbero, in cui si cerca di conseguire lo scopo di distruggere il solfuro di sodio, l'iposolfito di soda, e di convertire la soda caustica, in parte almeno, in carbonato.

Ecco la composizione del prodotto che si ricava da questa seconda calcinazione:

(1) Durante l'evaporazione della soluzione si depongono cristalli di carbonato di soda, i quali si possono separare raccogliendoli col mezzo di una scumaruola. Quei cristalli sono di ragguardevole purezza, e si destinano ad usi speciali, come, ad esempio, alla fabbricazione dei cristalli più pregiati.

	1 (1)	2	3	4
Carbonato di soda .	71,614	70,461	62,13	77,080
Idrato di soda . .	11,231	13,132	17,20	5,500
Solfato di soda . .	10,202	9,149	8,66	4,240
Cloruro di sodio .	3,051	4,279	3,41	7,130
Solfito di soda . .	1,117	1,136	0,35	—
Alluminato di soda .	0,923	0,734	1,11	—
Silicato di soda . .	1,042	0,986	0,62	1,240
Cianuro di sodio .	—	—	—	0,011
Carbonato di potassa	—	—	—	0,372
Solfuro di calcio .	—	—	—	0,410
Solfuro di sodio .	—	—	—	1,537
Materie carbonose .	—	—	—	1,970
Sesquiossido di ferro	—	—	—	0,290
Carbonato di calce .	—	—	—	0,220

È da osservarsi che questo prodotto contiene ancora soda caustica insieme col carbonato. Parecchi manifattori, siccome gl'imbiancatori delle tele, i curandai, si giovano di questo preparato senza più, perciocchè si mostra maggiormente efficace che il carbonato di soda puro.

Per ottenere carbonato di soda quasi privo di soda caustica si procede ad una nuova lisciviazione: la soluzione chiarificata col riposo, o filtrata, è evaporata entro caldaie fino a siccità. La massa si abbandona per qualche tempo ammucchiata all'aria: il solfuro di sodio e la soda caustica assorbono umidità, e, fatti liquidi, si separano in massima parte dalla massa salina. Dopo qualche tempo si porta questo entro forno a riverbero, e vi si calcina: in tal guisa si converte in carbonato tutta la soda che ancor vi si trova allo stato di causticità, e tutto il solfuro di sodio si ossida e si scompone.

La soda amorfa, preparata in tal guisa, presenta la seguente composizione:

	1	2
Carbonato di soda	84,002	83,761
Idrato di soda	1,060	0,734
Solfato di soda	8,560	9,495

(1) Le analisi 1 e 2 si riferiscono a *sale di soda* preparata nelle officine di Glascow, l'analisi 3 fu eseguita da Unger sopra sale di soda di Germania, l'analisi 4 venne fatta da Musspratt sopra sale di soda delle fabbriche di Liverpool.

	1	2
Solfito di soda.	tracce	0,386
Cloruro di sodio	3,222	3,287
Alluminato di soda	1,013	0,620
Silicato di soda	0,984	0,780
Materie insolubili	0,717	0,846

§ **1298. — Cristalli di soda.** — Prende questo nome il carbonato di soda cristallizzato. Questo prodotto si ottiene disciogliendo nell'acqua il sale di soda: evaporando la soluzione finchè segni 32°, abbandonandola per alcun tempo al riposo, e decantandola quindi perfettamente limpida entro vasi di ferraccio o di lastra di ferro, nei quali si opera la cristallizzazione. Ordinariamente questi vasi hanno la forma rettangolare ad angoli smozzati, lunghi da 1 a 2 metri, larghi da 0,5 a 1 metro, alti 0,25.

La cristallizzazione si fa per raffreddamento, e tanto più pronta quanto più fresco è il luogo dove i vasi sono deposti. In estate giova rinfrescare il suolo con frequenti spruzzature.

V'ha taluno che per favorire la cristallizzazione del carbonato di soda colloca sul pelo del liquido assicelle di legno ben pulite, le quali ben presto si coprono, dalla parte loro che tocca la soluzione, di grossi cristalli.

L'acqua madre si estrae dai vasi cristallizzatori aprendo una chiave di cui ciascun d'essi è provveduto.

Talvolta la cristallizzazione si eseguisce entro coppe emisferiche di ferraccio a pareti sottili: i cristalli aderiscono alla superficie loro con forza bastevole perchè terminata la cristallizzazione si possano inclinare, sicchè l'acqua madre se ne separi ed i cristalli non ne cadano. Si collocano le coppe rovesciate sopra travicelli di legno, sotto ai quali v'ha un canale che riceve l'acqua madre a misura che questa ne gocciola, e la conduce in un serbatoio. I cristalli asciugati convenientemente per breve esposizione all'aria si staccano dalle coppe, immergendo il fondo di queste momentaneamente entrò acqua bollente. Le masse dei cristalli si rompono col martello e s'introducono entro barili per la vendita (1). Vuol essere evitata una lunga esposizione all'aria, per la quale il sale si sfiorirebbe.

(1) Quando s'intende di preparare carbonato di soda cristallizzato per uso specialmente dei fabbricanti di cristalli, giova che nella mistura destinata a produrre

La composizione dei cristalli di carbonato di soda è quella presso a poco del carbonato di soda puro con 10 eq. d'acqua (§ 465). Questo prodotto tuttavia contiene sempre alquanto solfato di soda ed alquanto cloruro di sodio, siccome si scorge dai seguenti risultati analitici, ottenuti da Brown, sopra sode di Glascow:

	1	2
Carbonato di soda	36,476	36,931
Solfato di soda	0,943	0,542
Cloruro di sodio	0,424	0,314
Acqua combinata	62,157	62,213
	100,000	100,000

Pei fabbricanti di cristalli il carbonato di soda idratato si priva dell'acqua di cristallizzazione col riscaldamento; esso allora si ottiene in massa bianca, opaca, amorfa, la quale è di carbonato di soda anidro, con poco solfato di soda, e poco cloruro di sodio, siccome si scorge dalle seguenti analisi:

	1	2
Carbonato di soda	98,120	97,984
Solfato di soda	1,076	1,124
Cloruro di sodio	0,742	0,563
	99,938	99,671

§ 1299. — **Residuo insolubile della soda greggia.** — Della composizione di questa sostanza complessa già dicemmo al § 1294. Essa rappresenta tutto il solfo che contenevasi nel solfato di soda, combinato specialmente col calcio nell'ossisolfuro di calcio: accumulata nelle officine essa soffre lenta ossidazione; a poco a poco vi scompare il solfuro di calcio, sicchè dopo alcuni anni trovasi convertito in un misto di solfato, solfito, carbonato ed iposolfito di calce. In alcuni saggi di questa sostanza Brown non trovò che solfato e carbonato di

la soda greggia non si ecceda nella proporzione del carbone, ma si larngheggi alquanto nel carbonato di calce. La soda greggia si bagna con alquanta acqua, e si abbandona per qualche tempo all'aria, perchè si sfiorisca, poi si liscivia come dicemmo.

calce, e calce caustica: questi prodotti provengono dallo sdoppiamento dell'ossisolfuro di calcio. Si cercò se non fosse per avventura possibile trarne partito. Si pensò a scomporlo col mezzo dell'acido cloridrico stesso che si svolge nella conversione del cloruro di sodio in solfato di soda; questo procedimento sarebbe praticabile con vantaggio nelle officine, nelle quali l'acido cloridrico si disperde, perchè non ricercato in commercio. La reazione dell'acido cloridrico sul solfuro di calcio darebbe acido solfidrico, il quale potrebbe condursi a bruciarsi entro forni, dai quali l'acido solforoso così ottenuto, misto a vapore acquoso, si condurrebbe entro le camere di piombo a rigenerare l'acido solforico.

L'esperienza pare abbia dimostrato che incomode assai riescano e complicate le operazioni che si richieggono per ottenere questo intento; debbesi inoltre osservare che l'acido cloridrico, scomponendo oltre al solfuro di calcio anche il carbonato di calce, ne estricherebbe ancora acido carbonico, il quale, mescolandosi con l'acido solforoso, penetrerebbe esso pure nelle camere di piombo, e recherebbe incaglio all'andamento della produzione dell'acido solforico (1). Si cercò di ovviare a questo inconveniente col condurre il misto di acido solfidrico ed acido carbonico attraverso ad una serie d'apparecchi di lavatura, contenenti acqua, che tenesse in diluzione una certa quantità della materia stessa insolubile: l'acido carbonico verrebbe arrestato dal solfuro di calcio che fornirebbe a sua volta acido solfidrico. E questo modo di operare non sarebbe certo senza effetto; ma la

(1) Recentemente il sig. Fabre, prof. di chimica a Marsiglia, trattando l'argomento della maniera colla quale si potrebbe trarre partito dei residui insolubili della soda greggia, propone nuovamente di scomporre l'ossisolfuro di calcio col mezzo dell'acido cloridrico, e bruciare l'acido solfidrico nei forni delle camere di piombo. Egli crede che operando sopra residui recenti la calce non sia ancora combinata con acido carbonico. Questa opinione sarebbe in opposizione con quanto risulta dalle analisi dei residui, dei quali discorriamo, e che abbiamo più sopra riferite. Un altro procedimento propone il medesimo autore: esso consiste nello scomporre l'ossisolfuro con acido cloridrico, e condurre l'acido solfidrico a reagire in seno all'acqua con acido solforoso, generato da combustione di piriti, ovvero da combustione d'acido solfidrico prodotto, come fu detto, scomponendo il solfuro di calcio con acido cloridrico: 2 eq. d'acido solfidrico ed 1 eq. d'acido solforoso, si scomporrebbero reciprocamente ($2HS+SO^2=2HO+3S$), onde si avrebbe un abbondante precipitato di solfo che s'impiegherebbe a fabbricare acido solforico.

complicazione degli apparecchi riuscirebbe per tal uopo ancor maggiore; d'altronde, al presente, le piriti di ferro e di rame forniscono solfo a tal prezzo, che forse non troverebbe guadagno chi seguisse l'indicato procedimento.

Darcet propose di mescolare il residuo insolubile della soda greggia con sabbia, e farne un cemento ad uso di lastrico o pavimento; altri suggerì pure di adoperarlo per coprirne i viali dei giardini, giacchè all'aria s'indurisce, e non permette d'altronde che l'erba vi cresca; tali applicazioni tuttavia son assai troppo ristrette per dar valore a questo residuo di fabbricazione, di cui tanta quantità si accumula nelle officine, e che in esse ingombra uno spazio che potrebbesi destinare a migliori usi. Forse non inutile sarebbe il servirsi di questi residui mescolandoli in moderate proporzioni cogl'ingrassi comuni, ai quali accrescerebbe efficacia.

Non dobbiamo tacere che recentemente il sig. Delanoue propose di trarre utile partito dei residui della soda artificiale, convertendone l'ossisolfuro di calcio ($2(CaS),CaO$) in solfuro di calcio solubile, aggiungendovi cioè alquanto solfo, e lisciviandoli; si otterrebbe così una soluzione, la quale potrebbe servire a parecchi usi, come, ad esempio, nella precipitazione di alcuni metalli, nella terapeutica per comporre bagni solforosi, nello spruzzare le viti e prevenire danni che vi cagionano la crittogama. Queste applicazioni non sono nè impossibili, nè da trascurarsi, tuttochè difficile riesca a credersi che esse possano procurare la consumazione delle immense quantità dei residui, dei quali parliamo, che si accumulano giornalmente nelle officine a soda.

§ **1300**. — **Preparazione della potassa artificiale.** — Nelle officine chimiche nelle quali si prepara l'acido nitrico col mezzo del nitrato di potassa, o l'acido cloridrico col cloruro di potassio, si ha come residuo di fabbricazione solfato di potassa. Vedemmo inoltre essere il cloruro di potassio uno dei sali che si ricavano vuoi dalle ceneri delle piante marine, vuoi dalle acque madri delle saline. Questo sale per lo più si destina a convertirsi in solfato, il quale può, come i residui della fabbricazione dell'acido nitrico, convertirsi in carbonato.

Le proporzioni d'acido solforico e cloruro di potassio vogliono essere tali che dopo la scomposizione del sale più non rimanga nè acido solforico libero, nè cloruro di potassio indecomposto. Si ram-

menti chi attende a questa scomposizione della facilità colla quale la potassa si costituìsce in bisolfato, sale il quale, quando una volta si formò resiste ad elevata temperatura senza scomporsi: ad evitare la formazione di questo composto giova versare l'acido solforico sopra il cloruro di potassio già portato ad alta temperatura, e procedere nell'addizione dell'acido gradatamente, determinando la compiuta riazione della porzione già versata, prima che una nuova si aggiunga.

Le proporzioni di cloruro di potassio e d'acido solforico da adoperarsi sono indicate dagli equivalenti di questi corpi, cioè 612,5 d'acido supposto a 66 A, e 932 di cloruro.

Quando si voglia impiegare i residui della fabbricazione dell'acido nitrico, sarà mestieri calcinar questi preventivamente in un forno a riverbero a forte calore, perchè il bisolfato di potassa si scomponga.

Quanto alla conversione del solfato di potassa in carbonato, si farà ancora mescolanza del solfato con carbonato di calce e carbone, e si calcinerà entro forno a riverbero, come si usa fare nella fabbricazione della soda artificiale. Nel fare il miscuglio dovrassi tener conto del peso equivalente del solfato di potassa (1089), maggiore di quello del solfato di soda (887). Le proporzioni pertanto saranno approssimativamente di

Solfato di potassa	245
Carbonato di calce	200
Carbone	55

La lisciviazione della massa calcinata si eseguirà quindi cogli apparecchi medesimi che furono già descritti § 1295; le soluzioni si evaporeranno, e forniranno la potassa greggia.

SAGGI ALCALIMETRICI.

§ 1301. — Non è nostro intendimento di ripetere in questo luogo quanto già abbiam detto in altre occasioni, discorrendo della potassa, della soda, e dei loro carbonati, ai §§ 391 e 417, nei quali abbiamo esposti i principii su cui si fondano i procedimenti alcalimetrici, diretti a determinare, per via di liquidi acidi a titolo conosciuto, il va-

lore, o per dire in altra parola la ricchezza dei prodotti summenzionati in alcali reale, potassa o soda. Quanto diremo al presente servirà a compimento delle cose già in allora riferite.

§ **1302. — Procedimento di Gay-Lussac.** — Il titolo di un carbonato di potassa o di soda del commercio si determina dalla sua capacità di saturazione. Perciò ad un peso determinato del carbonato si aggiunge acido solforico fino a compiuto dileguamento della sua riazione alcalina: misurando esattamente la quantità dell'acido che si richiede per la saturazione, si ha il criterio della ricchezza degli accennati prodotti in alcali reale (potassa e soda).

Perchè il risultamento di questa esperienza rappresenti esattamente il valore di un carbonato di potassa o di soda del commercio, precauzione essenziale è quella di operare sopra un saggio medio (*échantillon moyen*) ossia sopra una presa di materia che rappresenti per quanto è possibile la media ricchezza della massa totale di carbonato di cui vuolsi fissare il valore commerciale. Tal cosa non presenta difficoltà veruna: basta infatti per tal uopo prendere porzioni di materia qua e là nella massa del sale da esplorarsi, e triturare insieme le prese parziali, finchè si ottenga un sale omogeneo.

§ **1303.** — Dicemmo che la presa di carbonato alcalino con cui si eseguisce il saggio alcalimetrico debbe essere tale, che se fosse pura potassa, o pura soda valesse a saturare compiutamente 50 cent. cub. d'acido di prova preparato sciogliendo 100 grammi d'acido solforico monoidratato (densità 1,8427 ovvero 66° dell'areometro) in tant'acqua che ne risulti 1 litro di soluzione. Queste quantità sono:

Pel carbonato di potassa	gr.	4,808
Pel carbonato di soda	»	3,187

Il pesare esattamente queste non rilevanti quantità di carbonati è cosa che difficilmente si conseguisce colle bilance che possono trovarsi tra le mani di un chimico manifattore. Per rendere meno sensibile l'influenza degli errori che possono commettersi nella pesata giova prendere una quantità di carbonato 10 volte maggiore dell'accennata, e perciò

Pel carbonato di potassa	gr.	48,08
Pel carbonato di soda	»	31,87

La presa del carbonato si scioglie entro una quantità d'acqua tale

che se ne ottengano 500 cent. cub. di soluzione. Questa pertanto sarà in condizioni tali di concentrazione, che in 50 cent. cub. contenga gr. 4,808 di carbonato di potassa, o gr. 3,187 di carbonato di soda: ossia una tal proporzione di sale che se fosse potassa o soda pura, saturerebbe compiutamente un pari volume di acido di prova, cioè a dire 50 cent. cub.

§ 1304. — La preparazione della soluzione del carbonato non presenta difficoltà nel maggior numero dei casi. Si tritura in un mortaio la presa, poi vi si aggiunge alquanta acqua e si continua la triturazione: si decanta il liquido in un pallone a collo stretto su cui sia segnato con un tratto circolare il limite esatto del volume di 500 cent. cubici. Con nuova acqua si scioglie quanto rimane nel mortaio, e la soluzione si aggiunge alla precedente, poi si compie il volume dei 500 cent. cub. con addizione di quel tanto d'acqua che riesce necessaria: coll'agitazione si rende omogenea la soluzione del carbonato, la quale trovasi allora convenientemente preparata pel saggio alcalimetrico. Per lo più la proporzione di materie insolubili contenuta nei carbonati che si assoggettano allo sperimento non ha sensibile influenza sul volume della soluzione, e la loro presenza può trascurarsi. Se poi le sostanze insolubili costituissero una parte ragguardevole della massa salina, tornerebbe necessario, fatta la triturazione con acqua, versar questa su di un filtro, trattare il residuo con nuova acqua, e versar questa insieme col residuo insolubile sul filtro stesso, e quivi procedere a lavature, raccogliendo l'acqua a ciò impiegata e la soluzione già filtrata nel medesimo recipiente, finchè sia compiuto il volume della soluzione, cioè 500 cent. cub., ed agitando questa perchè si faccia omogenea.

§ 1305. — Ottenuta in questo modo la soluzione del carbonato alcalino, se ne prende con una *pipetta* un volume di 50 cent. cub.; questo si versa entro un bicchiere (§ 391) e si colora con qualche goccicla di tintura di tornasole, e si procede quindi a saturarla con l'acido solforico di prova, notando a puntino il segno a cui il colore della soluzione volge al rosso schietto. Dicemmo che questa operazione si fa col mezzo di una bomboletta di vetro, che è capace di 50 cent. cub. di liquido e che è divisa in 100 parti eguali: evidentemente ogni frazione in volume del liquido acido impiegato rappresenta una egual frazione d'alcali reale contenuto nella soluzione del carbonato. Così se a saturare i 50 cent. cub. di soluzione di carbonato si richieg-

gono 50 divisioni della bomboletta (ossia 25 cent. cub. di acido di prova) sarà segno che il carbonato conteneva $\frac{50}{100}$ di potassa pura o di soda pura.

Ricordiamo qui la difficoltà che si incontra nel riconoscere il punto preciso in cui si mostra l'arrossamento generato dall'eccedenza dell'acido solforico, difficoltà che dipende dal volgere la tintura di tornasole al rosso, già dal momento in cui la saturazione è giunta a convertire in solfato la giusta metà dell'alcali. Sarà perciò necessario por mente alla differenza tra il *rosso vinoso* che è impartito alla tintura di tornasole dall'acido carbonico, ed al *rosso vivo* che vi induce l'acido solforico non appena si trova eccedente la capacità di saturazione dell'alcali.

§ **1306**. — Cagione d'errore nell'apprezzamento del valore dei carbonati di potassa o di soda del commercio è la presenza assai frequente in questi preparati del solfuro di potassio o di sodio, del solfito e dell'iposolfito di soda nella soda artificiale. Cotesti sali sono scomposti dall'acido solforico ed esercitano sovr'esso un'azione saturante congenere a quella del carbonato di potassa o di soda. Perciò il titolo dei carbonati impuri per la presenza di cotesti composti si determina sempre troppo alto, e superiore a quello che corrisponde alla reale proporzione del carbonato. Gay-Lussac consigliò di far precedere al saggio alcalimetrico di cotali carbonati un'operazione preparatoria, consistente nell'aggiungervi alquanto clorato di potassa, e con esso scaldarli a roventezza: in tal modo i solfuri, i solfiti e gli iposolfiti si convertono in solfati i quali non posseggono azione saturante. Questo mezzo conduce ad ottimo risultamento quando i carbonati non contengano iposolfiti: la presenza di questi sali ha per effetto la conversione di una certa quantità di carbonato in solfato: infatti 1 eq. di iposolfito di soda si converte per mezzo di 4 eq. di ossigeno in 1 eq. di solfato di soda ed 1 eq. d'acido solforico, capace di scomporre 1 eq. di carbonato di soda, giusta l'equazione



$$NaO,CO^2+NaO,S^2O^2+4O=2NaO,SO^3+CO^2.$$

Si riconoscerà facilmente la presenza dell'iposolfito di soda, all'intorbidarsi della soluzione di carbonato quando si satura con acido cloridrico puro, ed allo svolgimento d'acido solforoso, per la scomposizione a cui soggiace l'acido iposolforoso allorchè si isola, sdoppiandosi in acido solforoso e solfo ($S^2O^2=SO^2+S$).

§ 1307. — **Procedimento di Will e Fresenius.** — Questi due Chimici proposero un metodo alcalimetrico molto semplice e perciò facilmente praticabile, fondato sulla possibilità di determinare esattamente l'acido carbonico che si discaccia dai carbonati col mezzo di un acido potente, quale è l'acido solforico. Costante essendo la composizione dei carbonati neutri, egli è chiaro che dalla proporzione dell'acido carbonico torna facile ed ovvio il dedurre la proporzione delle basi che vi sono combinate.

Il carbonato neutro di potassa si compone in 100 parti da

Potassa	68,17
Acido carbonico	31,83
	100,00

Il carbonato neutro di soda contiene in 100 parti

Soda	58,46
Acido carbonico	41,54
	100,00

Onde 1 in peso d'acido carbonico rappresenterà 2,142 di potassa caustica e 3,142 di carbonato di potassa neutro; ed 1 in peso d'acido carbonico rappresenterà 1,407 di soda caustica e 2,407 di carbonato neutro di questa base.

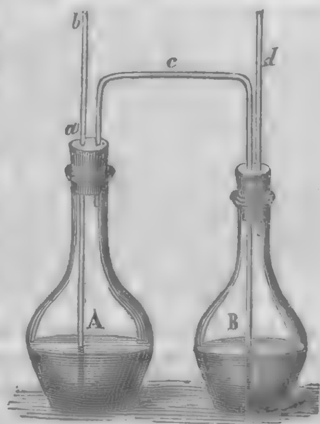


Fig. 299

L'apparecchio di cui si valgono i due succitati Chimici è rappresentato dalla fig. 299. A e B sono due palloncini di vetro, il primo alquanto più ampio del secondo, è della capacità di 60 a 70 grammi incirca. Al collo del primo si adatta col mezzo di un buon turacciolo un tubo *a* che discende fino a qualche millimetro dal fondo, ed un altro tubo *c* il quale partendo dall'alto del palloncino si piega prima orizzontalmente, poi vertical-

mente in basso, e pel turacciolo del palloncino B vi penetra e vi si prolunga fino a pochi millimetri dal fondo. Un ultimo tubo *d* è unito al turacciolo del palloncino B ed in questo pochissimo si addentra, e si innalza di alcuni centimetri sopra il turacciolo. L'estremo *b* del tubo *a* è provveduto di un piccol turacciolo con cui lo si può chiudere perfettamente: questo può essere di sovero, ma meglio serve se è di cera bianca alquanto rammollita col calore della mano. Nel palloncino B si pone alquanto acido solforico concentrato. Nel palloncino A si introduce alquanta acqua, il tubo perciò *a* ed il lungo braccio del tubo *c* pescano nei liquidi contenuti nei palloncini corrispondenti.

Per eseguire un saggio alcalimetrico si pesano alcuni grammi di carbonato di soda o di potassa, che prima dovette tuttavia sottoporsi a calcinazione, colla quale si scompose il bicarbonato che per avventura poteva contenervisi. La pesata si fa in una cassolina di porcellana: poi la materia si introduce entro il palloncino A, e si lava la cassola con poca acqua che si fa scorrere nel palloncino stesso, in cui quindi si aggiunge acqua finchè ne sia riempiuto $^1/_3$ incirca della sua capacità. Nel palloncino B deve la quantità d'acido solforico concentrato essere tale da riempirlo eziandio ad $^1/_3$. Ciò fatto si uniscono ai palloncini i tubi col mezzo dei loro turaccioli, badando che le chiusure siano impermeabili all'aria, e si ottura col turacciolino di cera l'estremo libero del tubo *a*: l'apparecchio così composto si porta sulla bilancia e si pesa. Per questa parte della operazione non è necessario ricorrere ad una bilancia della massima esattezza; basta a ciò che essa sia sensibile ad 1 centigramma. Tenuto conto del peso dell'apparecchio così preparato si procede alla scomposizione del carbonato. A tal fine, chiuso essendo col suo turacciolino *b* l'estremo del tubo *a*, si prende tra le labbra l'estremo libero del tubo *d*, e per esso si fa aspirazione, in modo che una porzione dell'aria contenuta in A passi pel tubo *a* nel palloncino B. Cessata l'aspirazione, una porzione dell'acido solforico ascende pel tubo *c*, e va a versarsi nel palloncino A: tosto allora ha principio la scomposizione del carbonato, la quale è accompagnata da sprigionamento d'acido carbonico, che attraversando l'acido solforico del palloncino B si estrica pel tubo *d*.

La proporzione d'acido solforico che si fa riagire col carbonato in questa prima scomposizione vuole essere moderata affinchè non troppo tumultuosa riesca la effervescenza. Cessato lo svolgimento dell'acido

carbonico si fa nuovamente penetrare alquanto acido solforico in A, e così si procede finchè una nuova proporzione d'acido solforico più non determini effervescenza nel liquido contenente il carbonato. La riazione dell'acido solforico sul liquido suddetto ne eleva bastantemente la temperatura perchè nulla d'acido carbonico non vi resti sciolto. Di più l'acido carbonico estricandosi ed attraversando l'acido solforico vi abbandona il vapore acquoso che seco trascinerebbe senza questa precauzione: perciò la quantità d'acido solforico che si introduce in B deve essere tale, che, determinata la intera scomposizione del carbonato, ne resti ancora una proporzione sufficiente perchè l'acido carbonico vi si lavi e si essichi compiutamente.

Al termine dell'operazione l'apparecchio trovasi ripieno d'acido carbonico; è necessario che questo si elimini e vi si sostituisca aria. Per tal fine togliesi il turacciolino *b* dall'estremo del tubo *a*, e colla bocca si fa aspirazione dal tubo *d* finchè si giudica che tutto l'acido carbonico è eliminato dai due palloncini. Riposto allora il turacciolino *b* sull'orifizio di *a*, si abbandona a sè l'apparecchio per qualche tempo perchè si raffreddi, poi si porta nuovamente sulla bilancia e si ripesa. La diminuzione di peso che ora si osserva, sarà corrispondente al peso dell'acido carbonico discacciato, da cui sarà facile con semplice calcolo di proporzione dedurre la quantità di carbonato di potassa o di soda, e la quantità di potassa o soda caustica che si conteneva nella quantità di sale su cui venne eseguito il saggio.

La presa di carbonato di potassa su cui si opera è di gr. 6,284, quella di carbonato di soda è di gr. 4,814. L'accennato peso di carbonato di potassa, darebbe se fosse puro 2 gr. d'acido carbonico, ogni 2 centigrammi d'acido carbonico *in meno*, corrispondono ad $^1/_{100}$ di carbonato di potassa mancante nella materia esplorata. Egualmente il peso di gr. 4,814 di carbonato di soda puro dovrebbe dare 2 gr. d'acido carbonico, e perciò ogni 2 centigr. d'acido carbonico mancanti al peso di 2 gr. rappresenteranno $^1/_{100}$ di carbonato di soda mancante nel saggio.

§ 1308. — È cosa evidente, che in questa maniera di saggio alcalimetrico, nissun errore può derivare dal trovarsi nel carbonato alcalino sali contenenti acidi non volatili: che per l'incontro la presenza dei solfuri alcalini, dei solfiti e degli iposolfiti deve indurre in errore, attesochè questi sali riagendo coll'acido solforico, forniscono acido solforoso, il quale si mesce all'acido carbonico, e con esso si svolge;

onde è che la perdita in peso riesce sempre maggiore di quella che dovrebbe cagionarsi dalla scomposizione dei soli carbonati. A questo inconveniente si può ovviare con molta facilità aggiungendo alla soluzione del carbonato alquanto bicromato di potassa, il quale scomposto, fornisce acido cromico, che in contatto cogli acidi solforoso e solfidrico, li ossida, e li converte il primo in acido solforico, e solfato di sesquiossido di cromo (1), il secondo in acqua e solfo che si depone.

§ **1309**. — Nei carbonati di soda o potassa che si sottopongono al saggio alcalimetrico si possono contenere carbonati terrosi, specialmente carbonato di calce. La presenza di questi carbonati si riconoscerà facilmente per ciò che la massa salina non tutta si scioglie nell'acqua, e lascia un residuo solubile negli acidi con effervescenza: In tal caso se il saggio si eseguisse sul carbonato quale esso è, l'indicazione desunta dalla quantità d'acido carbonico sprigionata sarebbe fallace, e peccherebbe per eccedenza, essendo che all'acido carbonico fornito dai carbonati di soda o di potassa quello si aggiungerebbe del carbonato di calce. Quando la cosa sia in questi termini, gioverà sciogliere la presa del carbonato in poca acqua distillata, filtrare la soluzione entro il palloncino A dell'apparecchio (fig. 299), lavare accuratamente il residuo insolubile sopra il filtro medesimo ed unire le acque di lavatura alla soluzione, ed eseguire sul liquido così conseguito il saggio alcalimetrico.

§ **1310**. — Nella determinazione del valore commerciale di una soda o di una potassa, può indurre in errore la presenza della soda caustica o della potassa caustica. Questo caso non è infrequente; che anzi, il sale di soda che si ottiene colla lisciviazione delle sode gregge, e susseguente evaporazione, contiene costantemente una parte della soda allo stato di causticità, del che è cagione, siccome dicemmo (§ 1292), la reazione della calce caustica sopra il carbonato di soda, durante la lisciviazione. La presenza degli alcali caustici sarebbe cagione di errore nella determinazione del titolo d'una soda o d'una

(1) La reazione dell'acido cromico sull'acido solforoso si esprime da questa formola $3SO^2+2CrO^3=Cr^2O^3,3SO^3$; la reazione poi dell'acido cromico coll'acido solfidrico si rappresenta dall'equazione seguente:



$$2CrO^3+3HS=Cr^2O^3+3H+S.$$

L'operazione facendosi in presenza di eccedente acido solforico, il sesquiossido di cromo prontamente si converte in solfato.

potassa; e l'errore sarebbe *in meno*, attesochè gli alcali caustici non forniscono acido carbonico quando reagiscono cogli acidi. A questo inconveniente si può ovviare con molta facilità, prendendo una certa quantità del carbonato di cui vuolsi riconoscere il valore, umettandola con soluzione di carbonato d'ammoniaca, e scaldandola quindi fino a perfetta secchezza, ed a temperatura tale che il carbonato d'ammoniaca impiegato in eccedenza venga discacciato. L'alcali caustico, scompone il carbonato d'ammoniaca, e si converte in carbonato. Della sostanza così preparata si pesa la quantità necessaria per fare il saggio, il quale in tal maniera fornisce indicazioni precise, tutto l'alcali essendo allo stato di carbonato neutro.

Questo modo di sperimentare somministra pure il mezzo di determinare con precisione la proporzione dell'alcali che si trova allo stato di causticità. Infatti se facciasi un saggio alcalimetrico su d'un sale di soda non assoggettato a preparazione di sorta, e tenuto conto della proporzione d'acido carbonico rinvenuta, si proceda ad un saggio della materia stessa, ma preventivamente preparata col mezzo del carbonato d'ammoniaca, ed in questo secondo esperimento si trovi una quantità d'acido carbonico maggiore di quella dell'esperimento precedente, la differenza in più rappresenterà quel tanto d'alcali che si trovava allo stato di causticità (1).

(1) La determinazione della quantità d'alcali che si trova allo stato di causticità, eseguita nel modo descritto, non può tenersi come esattissima, ma tuttavia basta per chi si vale dei carbonati alcalini nell'industria. Potrebbesi facilmente giungere a più precisa nozione intorno a questo particolare di un carbonato alcalino, determinandone dapprima il titolo col metodo alcalimetrico di Gay-Lussac; ed eseguendo quindi un secondo saggio col metodo di Will e Fresenius. Il primo saggio darebbe il tenore in alcali, il secondo la quantità del carbonato.

Nel saggio dei carbonati di soda, i quali spesso contengono soda caustica (vedi *Potassa fattizia*, § 1265), il sig. Payen consiglia di procedere in questa guisa. Un peso determinato di soda secca, si tratta ripetute volte con alcool a 36°, il quale scioglie solo l'alcali caustico, non il carbonato; questo si raccoglie su di un filtro. La soluzione alcoolica ed i liquidi di lavatura si evaporano, e si cerca il valore alcalimetrico della massa secca così ottenuta: poi si cerca il valore alcalimetrico del residuo carbonato di soda. Così si hanno separatamente i gradi alcalimetrici della soda caustica, e del carbonato, i quali riuniti insieme danno il valore alcalimetrico complessivo della soda esaminata.

Si trovano in commercio *sode mezzo-caustiche* (*soudes demi-caustiques*), le quali danno fino a 25 o 28 % di soda caustica, e 50 o 56 di carbonato. Altre,

Ogni qualvolta si proceda al saggio alcalimetrico d'un carbonato di potassa o di soda, converrà pure determinare la proporzione di acqua igroscopica che vi si contiene: per ciò se ne prenderà una quantità esattamente pesata, e si scalderà fino a perfetta siccità a +120° incirca. La perdita in peso indicherà la proporzione dell'acqua.

§ 1311. — **Miscugli di carbonati di soda e di potassa.** — I procedimenti che abbiamo descritti si appropriano alla determinazione del valore commerciale di una soda o di una potassa quando la sostanza su cui si istituisce il saggio non contenga che o l'uno o l'altro di questi due alcali. In commercio tuttavia si presenta assai frequente il caso di miscugli dei due carbonati. Così, ben sovente, alla potassa del commercio si aggiunge carbonato di soda, siccome sostanza il cui prezzo è grandemente minore di quello del carbonato di potassa. Evidentemente, nè il saggio alcalimetrico di Gay-Lussac, nè quello di Will e Fresenius, non valgono a dare il valore reale di potasse in tal modo adulterate, e ciò perchè grandemente diversificano tra loro i poteri di saturazione della potassa e della soda.

Per giungere a questa conoscenza il sig. Gay-Lussac propose un metodo altrettanto semplice quanto ingegnoso, di cui ci giova far cenno, tuttochè esso poco frequentemente si ponga in pratica dai manifattori.

Si fonda questo modo di procedere sulla proprietà di cui godono il cloruro di sodio ed il cloruro di potassio di determinare un abbassamento di temperatura nell'acqua allorquando in essa si sciolgono. L'esperienza ha dimostrato che quando si sciolgano 50 gr. di cloruro di potassio in 200 gr. d'acqua ad una temperatura iniziale qualunque T, quando la soluzione è compiuta trovasi la temperatura del liquido diminuita di gradi 11,4 (1).

Se a vece del cloruro di potassio si sciolga nell'acqua, e nelle stesse proporzioni, puro cloruro di sodio, l'abbassamento di tempe-

dette *sode caustiche*, danno soda caustica °/o da 36 a 45, e 36 a 45 °/o di carbonato.

La presenza degli alcali caustici nei carbonati di potassa o soda, si riconosce facilmente quando alla loro soluzione acquosa si aggiunga soluzione di cloruro di bario fino a cessazione di precipitato: il liquido ritiene una reazione fortemente alcalina, il che non avviene quando i carbonati siano puri.

(1) La temperatura del sale dev'essere prima della soluzione eguale a quella dell'acqua.

ratura trovasi di soli gradi 1,9. Nello sciogliersi pertanto dei due cloruri nell'acqua si possono presentare due casi estremi, cioè 1° quello in cui si abbia cloruro di potassio puro; 2° quello in cui si tratti di cloruro di sodio puro. I miscugli diversi dei due cloruri si troveranno compresi tra i due accennati estremi, e se di questi si sciolgano 50 gr. in 200 gr. d'acqua, l'abbassamento sarà in ragione del predominio di questo o di quel cloruro, e tanto più sarà vicino a 11,4° quanto più predominerà il cloruro di potassio, e reciprocamente, tanto più si allontanerà da 11,4°, e si avvicinerà a 1,9°, quanto maggiore sarà il predominio del cloruro di sodio. Partendo da questi principii è evidente che un miscuglio in cui si trovino parti eguali dei due cloruri, darà un abbassamento di temperatura

$$=\frac{11,4^\circ+1.9}{2}=\frac{13,3}{6,65}$$

che se si abbia un miscuglio di $\frac{2}{3}$ di cloruro di potassio ed $\frac{1}{3}$ di cloruro di sodio, l'abbassamento di temperatura si rappresenterà dalla formola

$$\frac{(2\times 11,4)+(1\times 1,9)}{3}=\frac{24,7}{3}=8,23$$

che se si abbia finalmente un miscuglio di $\frac{73}{100}$ di cloruro potassio, e $\frac{27}{100}$ di cloruro di sodio, l'abbassamento di temperatura si dedurrà dalla seguente formola:

$$\frac{(73\times 11,4)+(27\times 1.9)}{100}=\frac{883\ 5}{100}=8,835^\circ,$$

ed in generale l'abbassamento di temperatura cagionato da un miscuglio di P di cloruro di potassio e P' di cloruro di sodio, sarà espresso dalla formola

$$\frac{(P\times 11,4)+(P'\times 1,9)}{P+P'}.$$

Da quanto abbiam detto si comprende come si possa procedere seguendo il procedimento di Gay-Lussac alla determinazione delle

proporzioni relative di carbonato di potassa e di carbonato di soda, in un miscuglio di questi due sali.

Si prende una quantità a volontà del miscuglio dei due carbonati, e quando non contenga carbonati solubili nell'acido cloridrico, si satura esattamente con acido cloridrico puro. Compiuta la saturazione si evapora il liquido fino a siccità perfetta: si hanno allora la potassa e la soda convertite integralmente in cloruro di potassio e cloruro di sodio. Del miscuglio ridotto alla temperatura dell'ambiente si pesano 50 grammi. Poi s'introducono ridotti in polvere in un bicchiere a pareti sottili, in cui si contengano 200 gr. d'acqua essa pure alla temperatura dell'ambiente, temperatura che si misura esattamente con un termometro capace d'indicare $^1/_{10}$ di grado.

Introdotto il sale nell'acqua, s'immerge in questa il termometro, e con esso si agita il liquido affinchè pronta si faccia la soluzione: compiuta questa si osserva il punto a cui si arrestò la colonna termometrica, e si nota l'abbassamento di temperatura, il quale sarà certo compreso tra 11,4° e 1,9°. Con questo dato si consulterà la tavola seguente, da cui si ricaverà tosto quanto di cloruro di potassio in 100 parti del miscuglio si contenesse, e perciò quanto di cloruro di sodio (1).

(1) Chiamando t l'abbassamento di temperatura, p il peso del cloruro di potassio, p' il peso del cloruro di sodio, si dovrà risolvere l'equazione

$$t = \frac{(p \times 11,4) + p' \times 1,9)}{p \times p'},$$

nella quale sono due incognite legate in guisa che conosciuta l'una si conosce l'altra. Infatti $p + p' = 100$ e perciò $p = 100 - p'$. La formola prenderà adunque questo aspetto:

$$t = \frac{((100 - p') \times 11,4) + (p' \times 1,9)}{100}.$$

Tavola *pei saggi dei miscugli dei cloruri di potassio e di sodio secondo* Gay-Lussac.

Abbassamento di temperatura	Cloruro di potassio in 100	Abbassamento di temperatura	Cloruro di potassio in 100	Abbassamento di temperatura	Cloruro di potassio in 100
1,9	0,00	5,1	33,68	8,3	67,57
2,0	1,05	5,2	34,74	8,4	68,42
2,1	2,10	5,3	35,79	8,5	69,47
2,2	3,16	5,4	36,84	8,6	70,53
2,3	4,21	5,5	37,89	8,7	71,58
2,4	5,26	5,6	38,95	8,8	72,63
2,5	6,31	5,7	40,00	8,9	73,68
2,6	7,37	5,8	41,05	9,0	74,74
2,7	8,42	5,9	42,10	9,1	75,79
2,8	9,47	6,0	43,16	9,2	76,84
2,9	10,53	6,1	44,21	9,3	77,89
3,0	11,58	6,2	45,26	9,4	78,95
3,1	12,63	6,3	46,31	9,5	80,00
3,2	13,68	6,4	47,37	9,6	81,05
3,3	14,74	6,5	48,42	9,7	82,10
3,4	15,79	6,6	49,47	9,8	83,16
3,5	16,84	6,7	50,53	9,9	84,21
3,6	17,89	6,8	51,58	10,0	85,26
3,7	18,95	6,9	52,63	10,1	86,31
3,8	20,00	7,0	53,68	10,2	87,37
3,9	21,05	7,1	54,74	10,3	88,42
4,0	22,10	7,2	55,79	10,4	89,47
4,1	23,16	7,3	56,84	10,5	90,53
4,2	24,21	7,4	57,89	10,6	91,58
4,3	25,26	7,5	58,95	10,7	92,63
4,4	26,31	7,6	60,00	10,8	93,68
4,5	27,37	7,7	61,05	10,9	94,74
4,6	28,42	7,8	62,10	11,0	95,79
4,7	29,47	7,9	63,16	11,1	96,84
4,8	30,53	8,0	64,21	11,2	97,89
4,9	31,58	8,1	65,26	11,3	98,95
5,0	32,63	8,2	66,31	11,4	100,00

Dalla conoscenza della quantità di cloruro di potassio e di cloruro di sodio che si rinvengono in 100 parti di miscuglio dei due cloruri, si dedurrà facilmente in qual relazione stiano tra di loro la potassa e la soda, od i carbonati di questa e quella base nella materia esaminate. Perciò basterà rammentare che 932 di cloruro di potassio rappresentano 489 di potassio, e 589 di potassa, ed 864 di carbonato di potassa, e che 730 di cloruro di sodio rappresentano 287 di sodio e 387 di soda, e finalmente 662 di carbonato di soda neutro.

§ **1312. — Potassimetro di O. Henry, e Natrometro di Pesier.** — Il procedimento immaginato dal signor O. Henry per giungere alla conoscenza della composizione di un miscuglio di carbonato di soda e di carbonato di potassa, riposa sulla insolubilità del perclorato di potassa nell'alcool a 37° A, liquido in cui si mostra solubilissimo il perclorato di soda.

Questo sale si prepara saturando esattamente acido perclorico con carbonato di soda, evaporando la soluzione a consistenza sciropposa, e ridisciogliendo questa in un peso pari al suo d'alcool a 37° A; la soluzione filtrata, fornisce per essiccamento il perclorato di soda puro (1). Ella è cosa evidente, che se ad una soluzione alcoolica di acetato di soda si aggiunge una soluzione alcoolica di perclorato di soda, non si otterrà precipitato veruno; che se insieme ad acetato di soda trovasi acetato di potassa, questo si troverà immediatamente e per intero precipitato in perclorato, attesa l'insolubilità di questo sale nell'alcool.

Pertanto, ad eseguire l'esperienza secondo i dettami del sig. Henry, si procede nel modo seguente.

Preso un saggio medio del carbonato da esaminarsi, se ne pesano esattamente 50 grammi, i quali si sciolgono in piccola quantità di acqua fredda: la soluzione si filtra; il residuo insolubile ed il filtro si lavano con acqua, e le lavature si raccolgono insieme colla soluzione primitivamente ottenuta in un recipiente, in cui con addizione di nuova acqua, se è d'uopo, si compie un volume di 100 cent. cubici, ossia $^1/_{10}$ di litro. La soluzione così ottenuta, resa omogenea colla agitazione, è detta *soluzione titolata*: essa contiene per ogni cent. cub. 0,500 gr. di carbonato.

(1) Per la preparazione dell'acido perclorico vedasi il § 443. Badisi che per preparare il perclorato di soda basta la soluzione d'acido perclorico conseguita collo scomporre il perclorato di potassa coll'acido idrofluosilicico.

Per la determinazione della proporzione di potassa contenuta nel carbonato, di cui si preparò la soluzione, si adopera l'apparecchio che l'autore chiamò *potassimetro*.

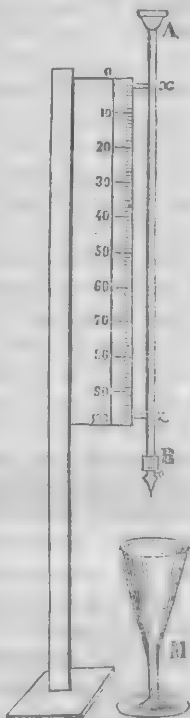


Fig. 300

È questo un tubo di vetro A B, calibrato quanto più si può esattamente, della lunghezza di 60 cent. incirca, del diametro di 40 millim. (fig. 301), terminato superiormente in A da un imbuto, munito inferiormente d'una chiavetta B, la quale è fissata al tubo con cera-lacca, e che si termina inferiormente con un'apertura quasi capillare. Il tubo è tenuto in posizione verticale da un sostegno; accanto ad esso v'ha una graduazione, che si comincia collo zero in alto presso l'imbuto, e si termina col 100 a qualche distanza dalla chiavetta. Ogni frazione dello spazio compreso tra 0 e 100, ne rappresenta esattamente $^1/_{100}$.

Egli è appunto con questo apparecchio che si determina la proporzione di potassa contenuta nel carbonato da esplorarsi; e ciò si fa con una soluzione alcoolica e titolata di perclorato di soda che si prepara nel modo seguente.

Si versa nell'apparecchio descritto tanto alcool che basti per riempirlo esattamente fino allo zero: poi si pone sotto la chiavetta un bicchiere, ed aperta quella si fa fluire l'alcool finchè la colonna liquida dell'apparecchio stesso affiori esattamente il segno 100. Nell'alcool così misurato si sciolgono grammi 0,8845 di perclorato di soda secco (1).

(1) L'equivalente del perclorato di soda è =1530, quello del carbonato di potassa neutro è =864, perciò gr. 0,8845 di perclorato di soda valgono a precipitare esattamente in perclorato tutta la potassa che si conterrebbe in gr. 0,500 di carbonato di questa base, ossia in 1 cent. cub. di soluzione titolata del carbonato da esplorarsi, quando questo fosse puro carbonato di potassa. Per rendere più facile la preparazione della soluzione titolata di perclorato di soda, giova procedere così. Si misura esattamente il volume d'alcool compreso tra 0 e 100, poi si pesa. Ciò fatto si prende dell'alcool medesimo un peso 10 o 100 volte maggiore, e vi si sciolgono gr. 8,845, ovvero gr. 88,450 di perclorato di soda.

Si prende ora una misura, ossia 1 c. c. della soluzione del carbonato preparato come fu detto superiormente, ed introdotto in un bicchiere si satura esattamente con legger eccesso di acido acetico puro. Il liquido così ottenuto si evapora a secco; il residuo si scioglie nell'alcool a 37° A, e si filtra la soluzione per separarne i solfati e cloruri che sono insolubili nell'alcool. Si lava il filtro con nuovo alcool, ed i liquidi così conseguiti, ed uniti insieme, s'introducono nel bicchiere M che si sottopone alla chiavetta del potassimetro, in cui si sarà introdotto tanto di soluzione alcoolica titolata di perclorato di soda, che questo liquido giunga esattamente al segno zero. Disposte le cose a questo modo, si apre la chiavetta B, e per l'orifizio suo si fa cadere a goccie la soluzione nel bicchiere. La potassa contenuta nella soluzione alcoolica che questo contiene, sarà tosto precipitata dal perclorato di soda, di cui si cesserà lo scolo quando una nuova goccia cadendo nel liquido sottoposto non vi cagioni più precipitato. A questo segno si osserva sul potassimetro quanti centesimi del liquido compreso tra 0 e 100 si sono impiegati a precipitare tutta la potassa, e dal loro numero si argomenterà tosto quanto per 100 di potassa si contenesse nel carbonato impiegato.

Raffrontando ora i risultamenti del saggio alcalimetrico eseguito precedentemente col metodo di Gay-Lussac, e le indicazioni date dal potassimetro, si dedurrà facilmente la proporzione del carbonato di potassa e quella del carbonato di soda contenuta nel sale esaminato. Perciò riconosciuta col mezzo dell'alcalimetro la proporzione di potassa, si troverà facilmente a quanto d'acido solforico idratato o reale essa corrisponda, e deducendo questa dalla proporzione d'acido solforico che s'impiegò nel saggio alcalimetrico, si avrà per differenza la quantità d'acido solforico che fu saturato dalla soda, e perciò la proporzione di questa nella materia esaminata.

§ **1313**. — Più recentemente il sig. Pesier ha egli pure trattato l'argomento di cui ora ci occupiamo, e venne a proporre un metodo nuovo con cui determinare le relative proporzioni di potassa e di soda in un miscuglio dei carbonati di queste basi.

L'autore ha immaginato uno strumento detto *natrometro* o misuratore della soda, il cui impiego si fonda su questa base, che, cioè, una soluzione satura di solfato di potassa, acquista, pel fatto dello sciogliervisi una più o meno ragguardevole proporzione di solfato di soda, un proporzionato aumento di densità, che si può riconoscere mercè d'un areometro.

Per una data temperatura la densità d'una soluzione satura di solfato di potassa è costante: aggiungendovi solfato di soda la densità suddetta si accresce: l'effetto si produce sempre, sia che il solfato di soda si aggiunga bello e formato, sia che il sale si generi in seno al liquido stesso, per la reazione dell'acido solforico sul carbonato o sul cloruro di sodio.

Si fa il saggio medio della potassa prendendone porzioni qua e là nella sua massa totale, quindi triturando il tutto in una polvere omogenea, di questa si pesano esattamente 50 grammi. Questi s'introducono in un fiasco capace di 600 cent. cub. incirca, e vi si aggiungono 200 cent. cub. d'acqua e tanto d'acido solforico che basti a saturare esattamente la soluzione, e farla neutra: l'addizione dell'acido produce effervescenza, e tosto un sedimento di solfato di potassa. Allora s'immerge il vaso entro un recipiente contenente acqua di pozzo, e vi si lascia finchè la sua temperatura sia quella dell'ambiente, il che si riconosce immergendovi un termometro. Poscia si decanta il liquido su di un filtro, e si lava su questo il residuo con una soluzione satura di solfato di potassa avente la stessa temperatura del liquido filtrato: la soluzione che in tal modo s'impiega scioglie sul filtro il solfato di soda: essa si aggiunge alla soluzione primitivamente filtrata. Il volume del liquido così ottenuto deve ascendere esattamente a 300 cent. cub. Si agita questo perchè risulti omogeneo, poi se ne prende la densità col natrometro. Se il liquido non contiene che solfato di potassa, il natrometro s'immergerà fino allo zero. Se per l'incontro insieme al solfato di potassa esso contiene pure solfato di soda, il natrometro lo indicherà immergendovisi meno.

Lo strumento è rappresentato dalla figura 301. Esso ha la forma d'un pesa-acidi. Due graduazioni si trovano sulla sua asta, una a sinistra, la quale indica i punti d'immersione dello strumento nelle soluzioni di puro solfato di potassa fatte sature a temperature diverse,

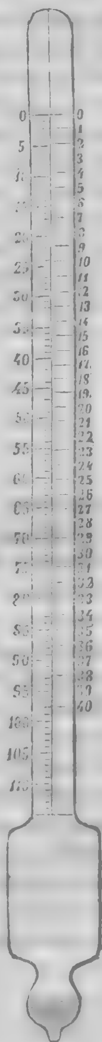


Fig. 301

alle quali si può operare: così in una soluzione di puro solfato di potassa satura a +8°, lo strumento dovrà immergersi fino a 8° della scala a sinistra. Se la soluzione si ottenne satura a +20° lo strumento si affiorerà a 20° della medesima scala. Ma se la soluzione contiene solfato di soda l'areometro s'immergerà meno che nol comporti la temperatura della soluzione, ed allora guardando sulla scala a destra si osserverà a qual punto si faccia su questa l'affioramento: il numero che corrisponde al detto punto indicherà quanto per 100 di *soda* si contenga nella potassa.

Dalla proporzione di soda sarà facile ascendere alla conoscenza della quantità di carbonato di soda che essa rappresenta rammentando che 387 di soda caustica corrispondono a 662 di carbonato (1).

Nitrato di Potassa.

§ **1314**. — Nel volume II di questo Manuale, al § 426 e seguenti, già tenemmo discorso del nitrato di potassa e della genesi dei nitrati in generale. L'estrarre il nitrato di potassa dalle effiorescenze spontanee dei terreni, e dalle materie nitrifere, il determinare artificialmente la nitrificazione delle terre, il convertire il nitrato di soda in nitrato di potassa, e finalmente il purificare e raffinare il nitrato di potassa, sono argomenti dei quali ci giova ora tener discorso.

§ **1315**. — Già dicemmo come in parecchie regioni trovinsi terreni i quali naturalmente si fanno effiorescenti alla loro superficie in virtù del generarsi in essi spontaneamente nitrati delle basi diverse che essi contengono.

Rinomate sono da lungo tempo alcune località sulle sponde della Senna, nelle quali la roccia calcare spontaneamente si nitrifica. Tali sono i luoghi conosciuti sotto i nomi di Roche-Guyon e di Mousseau. I nitrati si mostrano specialmente all'ingresso di spechi che sono naturalmente scavati nella roccia.

(1) Il signor Pesier ha date delle tavole, nelle quali si trovano di fronte le proporzioni di soda, ed i corrispondenti gradi alcalimetrici, come pure le relative quantità di carbonato, di solfato di soda e di cloruro di sodio (vedi *Technologiste*. 1852.

I sali che vi si producono vengono più volte nell'anno esportati colle raschiature, e poco dopo spontaneamente si rigenerano. Già Lavoisier avea esaminata la composizione di tali efflorescenze, ed in esse trovò il nitrato di potassa mescolato con cloruro di sodio e cloruro di calcio. Lisciviando le terre nitrificate provenienti da parecchi luoghi, presso Mousseau (Fouquières ecc.), e trattando il liquido ottenuto con soluzione di potassa, egli potè ottenere da 100 parti, ora 3 $^1/_8$, ora 5 $^3/_8$, ora 1 $^1/_4$ di nitrato di potassa.

Parecchie grotte si conoscono nell'isola di Ceylan, le quali sono nitrifere. Esse trovansi in una roccia calcare, mista a magnesia ed a feldspato. Un saggio di roccia nitrifera proveniente da una di tali caverne (1) fu trovato da Davy composto come segue:

Nitrato di potassa	2,4
» di magnesia	0,7
Solfato di magnesia	0,2
Carbonato di calce	26,5
Acqua . . . . , ...	9,4

ed inoltre da 60,8 di sostanze insolubili nell'acido nitrico debole, quali il feldspato, il quarzo, la mica, il talco.

Evidentemente la parte feldspatica della roccia è quella che fornisce la potassa che si converte in nitrato.

Semplice è il lavoro che si pratica per estrarre il nitro in queste regioni. Staccano gli operai con istrumenti di ferro la parte nitrificata della roccia; poi, ridotta in frantumi minuti, la mescono con ceneri, presso a poco a pesi eguali, e sul miscuglio versano acqua. Questa, dopo qualche tempo, vien tratta limpida, e versata entro fosse, nelle quali essa si evapora spontaneamente per la forza dei raggi solari; poi, resa densa, si evapora entro caldaie, e versata quindi in vasi refrigeratori fornisce cristalli di nitro greggio, che tal quale è si pone in commercio. Evidentemente il carbonato di potassa contenuto nelle ceneri scompone il nitrato a base di magnesia, e genera nitrato di potassa, che si aggiunge a quello che già è bello e formato nella roccia lisciviata (2).

(1) Quella di Memoora.

(2) Di simili grotte nitrifere se ne incontrano in Italia (a Pulo di Mofetta presso l'Adriatico), in parecchi luoghi dell'America del nord, in Africa, nell'isola di Teneriffa.

§ **1316.** — Nitrato di potassa misto con altri sali naturalmente formato trovasi pure in parecchi terreni dell'America meridionale, dell'India, dell'Arabia, dell'Egitto, della Persia, della Spagna, dell'Ungheria.

Gli strati di terra superficiali vi si trovano impregnati di nitrati: l'acqua della pioggia, la rugiada sciolgono questi, i quali poi, evaporandosi l'acqua, formano alla superficie del suolo, efflorescenze saline (talvolta cristalli alquanto voluminosi): queste, insieme colla materia terrosa, si raccolgono per estrarne i sali solubili. L'India, il regno di Bengala, e specialmente le vicinanze di Potna, forniscono gran copia di nitrato di potassa, che viene trasportato abbondantemente sui mercati d'Europa. In un saggio di terra nitrifera del Bengala trovò Davy:

Nitrato di potassa	8,3
» di calce	3,7
Solfato di calce	0,8
Sale marino	0,2
Carbonato di calce con tracce di magnesia	35,0
Acqua con poca materia d'origine organica	12,0
Materie insolubili nell'acido nitrico	40,0
	100,0

Il modo di trattare queste terre poco differisce da quello che fu accennato nel paragrafo precedente, cioè lisciviazione con addizione di ceneri vegetali, quindi concentrazione e cristallizzazione. Le terre nitrifere di queste regioni sono talvolta tanto ricche di per sè di nitrato di potassa, che l'addizione delle ceneri si possa tralasciare, e ciò malgrado si ottenga un assai ricco prodotto di nitrato di potassa.

§ **1317.** — Per quanto fu detto risulta che le regioni nelle quali spontaneamente si formano nei terreni abbondanti nitrati, e nitrato di potassa specialmente, appartengono pressochè tutti ai caldi climi.

Nei climi temperati la produzione dei nitrati si avvera puranche, purchè concorrano alcune condizioni speciali ad essa favorevoli. Tali sono: 1° una temperatura la quale oscilli dai +15° ai +20°. Alla temperatura dello zero la formazione dei nitrati è nulla (1);

(1) La luce sembra essa pure avere un'influenza favorevole sulla nitrificazione.

2° la presenza di basi energiche, quali sono la potassa, la calce, la magnesia; 3° la porosità dei materiali nei quali si contengono coteste basi: l'esperienza dimostrò che le roccie compatte, quali i marmi, le dolomiti, i feldspati, non si nitrificano benchè ricche di basi potenti, e per l'incontro la nitrificazione procede rapida e facile nelle terre porose, quali le argille, la creta ecc.; 4° La presenza del vapore acquoso, che penetri le materie terrose senza troppo immollarle; 5° la libera circolazione dell'aria intorno alle materie nitrificabili; 6° finalmente, ed in special modo nei climi più freddi, la presenza di materie animali o vegetali, le quali contengano azoto, e si scompongano per fermentazione putrida.

L'efficacia di queste condizioni, dimostrata dalla osservazione, mentre spiega la spontanea formazione dei nitrati in parecchie circostanze, ha pure condotti i Chimici a determinare artificialmente la produzione dei sali medesimi, alla costruzione delle *nitriere artificiali*.

§ 1318. — È cosa notissima, che nelle città molto popolose e nelle vie più strette delle medesime, dove per l'ingombro degli abitanti si accumulano pure le deiezioni, le acque di lavatura ecc., le pareti delle case, specialmente a poca distanza dal suolo, si mostrano coperte di efflorescenze saline: che queste si osservano pure nei villaggi là dove si accumulano i concimi, ossia le deiezioni animali: onde è che le abitazioni vi perdono ben presto l'intonaco calcare col quale siamo usi incrostarle, ed i mattoni che vengono così scoperti sfioriscono e cadono in polvere. Le efflorescenze accennate provengono, se non sempre per lo più almeno, dalla nitrificazione delle basi che si contengono nelle calci d'incrostazione, nelle argille onde si compongono i mattoni ecc.

Non è lungo tempo vedevansi pei nostri borghi e pei villaggi aggirarsi uomini, i quali, muniti d'una piccola granata e d'un raschiatoio, staccavano dalle mura le materie che vi si mostravano sotto forma di vegetazioni saline, ed egual cosa faceano nell'interno delle abitazioni e nelle cantine, e le materie raccolte portavano ad officine speciali, nelle quali poi se ne estraevano i nitrati.

In Isvizzera usasi determinare la formazione dei nitrati scavando fosse presso alle stalle, nelle quali si raccolgono gli animali utili all'agricoltura, riempiendole con terra sabbiosa, e conducendovi l'orina degli animali. Dopo due o tre anni la terra che rimase nella fossa è

bastantemente ricca di nitrati perchè possa venir profittevolmente lisciviata.

Un procedimento quasi identico al descritto è seguìto dai contadini Svedesi, i quali sono tenuti a fornire annualmente al Governo una data quantità di nitro, a modo di contribuzione. Sopra un piano formato di tavole di legno o di argilla compatta, ed in luogo coperto, ovvero entro casse di legno, fanno essi un miscuglio di terra porosa, residui animali e vegetali d'ogni maniera, a cui aggiungono calce, terra argillosa, ceneri già lisciviate, che essi bagnano di quando in quando con orina dei bestiami, sia per tenere la massa costantemente umida, sia per aumentare la produzione del nitro.

Usano essi smuovere la materia accumulata, e rivolgerla una volta per settimana nella calda stagione, ed una volta ogni mese nell'inverno, e ciò coll'intendimento di tenerla costantemente porosa e permeabile. Le terre nitrificantisi, stanno ammucchiate per 2 o 3 anni.

§ **1319**. — Il modo di procedere degli Svizzeri e degli Svedesi ci rappresenta il rudimento delle *nitriere artificiali*.

Sono queste speciali officine nelle quali si promuove e si dirige con metodo razionale la formazione dei nitrati. La materia prima è sempre un miscuglio di terra porosa e di materie organiche in putrefazione.

Talvolta si raccolgono le terre già disposte a nitrificarsi perchè imbevute di sostanze organiche, dalle stalle, dai luoghi nei quali si ammucchiarono materie animali ecc. Tal altra si aggiungono alle terre comuni sostanze animali e vegetali di ogni maniera, quali sono le male erbe, ad esempio, le solanacee, le enforbiacee, le muffe, i funghi non esculenti ecc., sostanze che ricche sono in azoto; la paglia ed i fusti di alcune leguminose, come i piselli, i fagiuoli, gli steli del grano turco ecc., ed oltre a ciò sostanze solide di origine animale, come escrementi animali; la melma delle acque stagnanti, le spazzature delle vie, pezzi di carne, i residui animali delle concerie ecc. Pertanto si comincia dal deporre sopra un suolo orizzontale le piante, e sovr'esse le sostanze d'origine animale, e quando il mucchio ha presa l'altezza di parecchi decimetri lo si cuopre di uno strato di terra. Le materie ammucchiate si bagnano con liquidi animali ricchi di azoto, tali sono l'orina, l'acqua di lavatura della carne, dei formaggi ecc. I mucchi debbono essere tenuti sempre umidi, ma non mai troppo bagnati. Si rende più facile il

penetrare dei liquidi dentro i mucchi praticando in questi fori diretti dall'alto al basso, e verso la loro parte centrale.

Nelle materie così accumulate si determina tosto la fermentazione putrida, la quale procede in modo che il tutto si converte in una massa quasi omogenea, che si mesce quindi con la terra, su cui i mucchi stessi riposavano.

Le terre o naturalmente nitrificabili (suolo delle stalle, degli ammazzatoi, ecc.), o quelle che si prepararono nel modo descritto, chiamansi *terre madri*. Esse sono ricche d'azoto, ma loro mancano le basi nitrificabili, ed oltracciò debbono esse venir poste in condizioni favorevoli alla formazione dei nitrati. Per ciò esse si mescolano con frantumi di calcinacci, di materie di demolizione di vecchie abitazioni con terra argillosa, con terre calcari porose, con ceneri lisciviate ecc., e così preparate si espongono all'azione combinata dell' aria e dell'umidità.

Per ciò se ne fanno mucchi talora all'aperto, più spesso sotto tettoie. Nelle nitriere all'aperto (*à l'air libre*) i mucchi prendono la forma di prismi triangolari alti da 2 a 3 metri, spessi da 1,50 a 2 metri : il suolo su cui si costruiscono i mucchi deve in tal caso essere argilloso, ben battuto ed impermeabile, e leggermente inclinato verso uno dei lati, dove si sarà praticata una vaschetta, destinata a ricevere le acque di pioggia che dilavarono le materie ammucchiate. I mucchi inoltre si collocano a tal distanza l'uno dall'altro che si possa facilmente circolare tra essi con carri.

Il vertice dei prismi è per lo più smozzato; alquanto rilevato nel mezzo; ai lati vi si fanno due canaletti, i quali rendono più facile lo inaffiamento dei mucchi, e la penetrazione dei liquidi a ciò adoperati nella parte superficiale dei mucchi stessi, cioè là dove più facile è la evaporazione, e dove più rapida procede la nitrificazione. Adopransi ad innaffiare le terre così disposte talvolta l'acqua pura dei fiumi, più spesso, e con miglior profitto, il liscivio caustico dei bucati, l'orina ecc.

Così si lasciano le terre nitrifere ammucchiate finchè la formazione del nitro è compiuta : per lo più non si raggiunge questo limite che nello spazio di tre anni. D'altronde si riconosce essere la nitrificazione giunta al suo termine all'apparire d'una effiorescenza a modo di muffa sulla superficie dei mucchi, la quale è formata dai nitrati diversi che vengono a cristallizzarvi. Gli operai esplorano pure le

terre ammucchiate colla lingua, e dal loro sapore giudicano della loro ricchezza. Meglio è ricorrere ad una operazione di lisciviazione e determinare la proporzione di sali solubili che si fornisce da un peso determinato di terra nitrificata. 125 litri di terra matura forniscono ordinariamente 500 gr. di nitrati.

Essendo di tre anni il periodo necessario per una compiuta nitrificazione, così giova che i mucchi siano divisi in tre categorie, le quali successivamente pervengono a maturanza, e perciò si lavorano in anni successivi.

Allorchè le terre sono mature è d'uopo cessare dall'umettarle. I liquidi che in tal caso si adoprerebbero, scioglierebbero il nitro, e con esso le materie organiche ancora superstiti, ed inoltre la loro presenza ritarderebbe la formazione ulteriore dei nitrati. Giova in questo periodo lasciare a sè i mucchi, nei quali v'ha umidore bastevole per determinare l'efflorescenza dei nitrati. Allorchè questi sali si mostrano abbondanti alla superficie dei mucchi, si procede ad una operazione analoga a quella che si eseguisce nelle Indie coi terreni nitriferi; si stacca cioè con una piccola e ruvida scopa, o con un raschiatoio di ferro, sopra ciascuna delle facce dei mucchi uno strato di terra alto circa un decimetro, e si mette a nudo la terra sottoposta non ancora imbevuta di nitrati. Cotesta operazione si ripete parecchie volte nell'anno.

Le terre così distaccate non si lavorano immediatamente, ma si collocano in luogo di riserbo, dove si rimescolano spesso, e si umettano con acqua pura, il che ne accresce la ricchezza.

Procedendo in questo modo si giunge ad un punto in cui non rimangono che le parti più centrali dei mucchi, le quali così poco ricche sono di nitrati, che il lisciviarle sarebbe opera non profittevole.

Queste terre servono, mescolate con altre *terre madri*, e con quelle che già furono lisciviate, a ricostruire nuovi mucchi, coi quali si ricominciano le operazioni descritte.

§ **1320**. — Nelle nitriere di Prussia si segue per lo più il metodo che ora descriveremo, il quale essenzialmente è identico al precedente, ma varia alquanto nella parte meccanica dell'esecuzione.

Le terre nitrifere si dispongono in mucchi, i quali per una delle loro facce stanno rivolti di contro al vento dominante. Questa superficie è verticale: l'altra che gli è opposta è conformata a modo di

scala, cioè con molti piani orizzontali sovrastanti gli uni agli altri come altrettanti gradini. Questa forma dà ai mucchi una maggiore solidità, e rende più facile la penetrazione dei liquidi che si adoprano ad innaffiare le terre, i quali si versano sui gradini succennati. L'evaporazione si fa pertanto dalla parte verticale dei mucchi, la quale riguarda il vento dominante: su questa superficie si fa pure la efflorescenza dei nitrati, e dalla medesima si stacca a tempo debito la terra da lisciviarsi. Di più, ogni qualvolta si toglie terra già nitrificata, si ridona al mucchio dalla parte opposta una nuova quantità di terra madre, colla quale perciò si ripristina al mucchio stesso la primitiva spessezza. In tal guisa si continua, per dir così, indefinitamente la nitrificazione, con questa sola conseguenza, che ad ogni raschiatura di terra matura, il mucchio si trova trasportato sul suolo di tutta la spessezza dello strato che se ne tolse. Reputasi buona pratica l'operare in questo modo, poichè non si hanno mai mucchi vergini affatto, ma questi si conservano permanentemente in attiva nitrificazione.

§ 1321. — Da quanto fu detto finora, e dalle considerazioni già fatte intorno alla nitrificazione, è facile argomentare in qual modo proceda la formazione dei nitrati. Le materie vegetali ed animali, le quali s'uniscono alle terre nella preparazione delle *terre madri*, forniscono, per via della loro putrefazione, l'azoto loro allo stato d'ammoniaca: è questa che mercè l'ossigeno atmosferico ossidandosi si converte in acido nitrico. Questa ossidazione è determinata dalla basicità potente del carbonato di potassa delle materie stesse accumulate nei mucchi, o contenute nei liquidi che si adoprano all'innaffiamento, e dalla basicità dell'ammoniaca stessa, la quale si converte in nitrato d'ammoniaca. Quest'ultimo sale poi non rimane lungo tempo inalterato, ma trovandosi a contatto dei carbonati alcalini e terrosi, si scompone con essi, onde si formano carbonato d'ammoniaca e nitrati diversi di potassa, di calce, di magnesia ecc.

L'innaffiamento delle materie ammucchiate deve favorire, insieme alla porosità della loro massa, la reazione dell'ossigeno sull'ammoniaca, perciocchè è noto come l'ossigeno sia considerevolmente solubile nell'acqua. Questa maniera di concepire la nitrificazione è in armonia con quanto l'esperienza ha dimostrato essere necessario perchè essa si avveri (1).

(1) La presenza costante dell'ammoniaca nell'aria atmosferica; la presenza delle

§ **1322**. — Le terre nitrificate, preparate e raccolte nel modo che fu detto, debbono sottoporsi alla lisciviazione, operazione che ne toglie le materie solubili, e con esse i nitrati. Questa operazione vuol essere condotta metodicamente.

Per eseguirla si adoprano tini a doppio fondo, eguali, per la loro forma e per la loro disposizione, a quelli che già furono descritti al § 1243, e che servono alla lisciviazione delle ceneri, disposti per lo più in tre ordini. Il modo di procedere nella lisciviazione consiste qui pure nel fare sì che la stess' acqua, lisciviando successivamente le materie contenute in parecchi dei tini, acquisti la densità voluta, ossia una tal ricchezza di materie solubili per cui si possa quindi sottoporre all'evaporazione con non troppo dispendio di combustibile. L'esperienza ha dimostrato essere conveniente il lisciviare le terre non compiutamente, lasciandovi ancora 1 od 1 $^1/_2$ all'incirca % dei sali loro solubili: così esse meglio si acconciano alla costruzione di nuove nitriere.

Le terre da lisciviarsi debbono essere, per quanto è possibile; omogenee; perciò prima che s'introducano nei tini, se ne tolgono i pezzi più grossolani di calcinacci ecc. Esse si collocano con cura nei tini, e vi si assettano in modo che la loro superficie riesca incavata nel mezzo a modo d'imbuto. Ogni tino riceve da 80 a 90 decimetri cubici di terra. Per ogni lisciviazione vi si versano sopra da 40 a 45 decimetri cub. d'acqua. Questa deve penetrare regolarmente le terre e rimanervi per un tempo sufficiente, perchè si approprii la maggior parte dei materiali solubili: ordinariamente vi si lascia per 12 ore prima che aperta la chiave del vaso, essa si faccia fluire in quello

materie azotate nei terreni permeabili, e specialmente in quelli sui quali si mostra la vegetazione; la presenza dell'ammoniaca nell'acqua di pioggia, e nelle acque d'infiltrazione attraverso ai terreni vegetali, spiegano la formazione dei nitrati in quei luoghi nei quali mancano le materie animali.

Un fatto singolare di nitrificazione si osserva nelle grotte della Sardegna, nelle quali da secoli si ammucchiarono escrementi di pipistrelli. I depositi di questi escrementi sono umidi, porosi, ed in contatto coll'aria. In essi l'analisi ha dimostrata la presenza di ragguardevole proporzione di nitrati. Evidentemente l'ammoniaca dovette svolgersi in copia dalla putrefazione di tali materie, le quali si trovavano in condizioni favorevoli alla nitrificazione. Quindi formazione di nitrato d'ammoniaca, e conseguentemente dei nitrati alcalini e terrosi. In questi escrementi (guano indigeno) si trovò nitrato di potassa.

che vi è sottoposto. Le soluzioni o liscivii si considerano siccome bastantemente ricchi, quando contengono da 12 a 14 % di nitrati. Per conoscere quale sia la loro concentrazione si adopera un areometro, detto *pesanitro*, il quale è costrutto in guisa che segni co' suoi gradi direttamente il tenore delle medesime soluzioni; ogni grado corrisponde ad 1 di sale in 100 di liquido.

Per giungere alla concentrazione conveniente torna spesso necessario che i liscivii che già passarono sopra le materie raccolte in tre tini, si conducano sopra altri di questi contenenti terre ancor vergini: torna opportuno per tal uopo il servirsi di trombe.

Le acque di lisciviazione si distinguono dal diverso grado di loro concentrazione con nomi diversi; così diconsi *acque da cuocersi* (*eaux de cuite*) quelle che segnano 14°, *acque forti* (*eaux fortes*) quelle che segnano 4°; le altre da 1° a 2° si dicono *acque deboli* od *acque di lavatura* (*eaux de lessivage*).

Le soluzioni dense e da cuocersi contengono un miscuglio di parecchi sali, cioè *nitrati di potassa*, di *soda*, di *calce*, di *magnesia*, di *ammoniaca*; *cloruri di potassio*, di *sodio*, di *magnesio*; *carbonato d'ammoniaca*, ed una *sostanza bruna* d'origine organica, a cui si dà il nome di *materia estrattiva* (1). Quest'ultima impartisce una tinta bruno-scura alla soluzione.

La potassa del nitrato proviene vuoi dalle materie vegetali ed animali impiegate nella preparazione della terra madre, vuoi dai liquidi adoperati ad irrorare queste nei mucchi, vuoi finalmente dalle terre

(1) Thenard trovò nel residuo secco di un liscivio preparato in una nitriera di Parigi

Nitrato di potassa e cloruro di potassio	10
» di calce e di magnesia	70
Cloruro di sodio	15
» di calcio e di magnesio	5
	100

Giova qui rammentare, che nelle nitriere che sono presso Parigi s'impiegano specialmente, come materie prime, i residui e le macerie delle vecchie abitazioni, le quali sono quasi esclusivamente costrutte di pietre calcari porose e di gesso. Ciò spiega la gran copia di nitrato di calce e di magnesia che rinvenne Thenard nella analisi sopra allegata.

argillose e calcari, nelle quali sempre s'incontra potassa. I noccioli feldspatici stessi, che si contengono nelle argille possono d'altronde essi pure, scomponendosi, concorrere ad aumentare la proporzione della potassa. Il liquido ha una reazione manifestamente alcalina: questa è dovuta alla presenza di alquanto carbonato d'ammoniaca. Allumina non si rinviene nelle acque suddette; questa base è interamente precipitata dall'ammoniaca (1).

Il nitrato d'ammoniaca ha origine dall'ossidazione di questa base. D'altronde a temperatura di +25° o +30° il carbonato d'ammoniaca scompone il nitrato di calce in nitrato di ammoniaca e carbonato di calce.

§ **1322** *bis.* — Il liscivio così composto contiene, come appare, gran parte dell'acido nitrico combinato con la calce e colla magnesia. Oltracciò esso contiene cloruri di calcio e di magnesio. La prima operazione a cui esso si sottopone consiste nell'aggiungervi soluzione di carbonato di potassa, col cui mezzo la calce e la magnesia si precipitano in carbonato. La proporzione del carbonato di potassa dev'essere relativa a quella delle basi, calce e magnesia, che vogliono essere precipitate. Una quantitativa determinazione di queste sarebbe superflua, dacchè lo stesso scopo si conseguisce misurando un volume di soluzione nitrifera. ed aggiungendovi soluzione limpida di carbonato di potassa, preparata con 1 parte di questo sale e 2 parti d'acqua, e tenendo conto del volume di questa, che basta a precipitare compiutamente la calce e la magnesia del liquido su cui si fa l'esperimento, dal quale si prende norma per la precipitazione dell'intera soluzione (2). A questo scopo si adoperano tini di convenienti dimensioni, ed in essi si fa la mescolanza; il liquido immediatamente s'intorbida,

(1) La presenza dei sali di calce e di magnesia si concilia colla contemporanea esistenza dei sali ammoniacali. Piccola quantità di carbonato d'ammoniaca non precipita una soluzione di nitrato di calce: i sali ammoniacali poi favoriscono la soluzione dei sali magnesiaci.

(2) A vece della soluzione di carbonato di potassa preparata nel modo che fu detto, taluni adoprano un liscivio di ceneri; liquido che sarà da tenersi meno opportuno, perchè più impuro che una soluzione di carbonato di potassa anche comune, specialmente se fatta a freddo. Alcuni mescono le terre da lisciviarsi con ceneri vegetali, e determinano così nell'atto stesso della lisciviazione la scomposizione dei nitrati e cloruri terrosi col mezzo del carbonato di potassa delle ceneri. L'incostanza della proporzione del carbonato di potassa che si contiene in un peso

e forma un precipitato di carbonato di calce e carbonato di magnesia: restano nella soluzione nitrato di potassa, nitrato di soda, cloruro di potassio e cloruro di sodio.

Insieme a questi sali trovasi una parte della magnesia allo stato di bicarbonato (1), ed alquanta calce allo stato di solfato.

Al liquido decantato e limpido si aggiunge alquanta colla, ovvero anche sangue di bue, poi lo si versa entro una caldaia di ferro o di rame in cui si porta alla bollizione; formasi alla sua superficie una schiuma, la quale risulta dalle materie organiche che si contenevano già nel liscivio delle terre, e dalle materie organiche aggiunte ad arte; questa si toglie, e si conserva per essere aggiunta ad altre terre destinate alla nitrificazione. La soluzione chiarificata, e giunta colla evaporazione a tal densità da segnare all'areometro da 50,5 a 53°, si decanta entro vasi cristallizzatori: in questi la sua temperatura si abbassa a +45° o +50°. Durante il raffreddamento si separano per la maggior loro proporzione il cloruro di potassio ed il cloruro di sodio, misti ad una certa proporzione di nitrato di potassa: a questo punto il liquido si fa fluire entro recipienti di legno, nei quali esso depone *nitrato di potassa greggio*.

Estratte le acque madri, e posti a nudo i cristalli, questi si bagnano con $^1/_6$ del loro peso d'acqua fredda, e con essa lasciansi in contatto per un giorno; poi tolta l'acqua si essiccano. Per questa operazione di lavatura perde il nitro greggio da 3 o 4 $^0/_0$ del suo peso.

Le acque madri che fornirono il nitro greggio sono per lo più riunite alle soluzioni da cuocersi, se pure esse non sieno troppo abbondanti di materie organiche, nel qual caso meglio giova impiegarle all'innaffiamento di nuova nitriera.

determinato di ceneri, la impurità del liscivio che in tal guisa si conseguisce, rendono preferibile l'uso della soluzione di carbonato di potassa. Alcuni poi precipitano la calce del liscivio nitrifero con solfato di potassa. Si osservi che il solfato di calce si separa meno prontamente che il carbonato; si aggiunga che i solfati non precipitano la magnesia, la quale perciò dovrebb'essere precipitata dapprima con acqua di calce. Si scorge che questi mezzi succedanei dell'uso del carbonato di potassa, conducono assai men bene allo scopo.

(1) La magnesia non è precipitata che in parte dal carbonato di potassa, se la precipitazione si opera a freddo: una parte ne resta sciolta sotto forma di bicarbonato, che non si scompone che colla bollizione.

Il nitro ottenuto colle operazioni descritte, o *nitro greggio, nitro di prima cotta* (*salpêtre brute* o *salpêtre de première cuite* dei Francesi), è conformato in piccoli cristalli acuti, colorati in bruno da materia organica, detta *materia estrattiva*.

Esso contiene da 80 ad 85 % di puro nitrato di potassa; e da 12 a 15 % di sali stranieri, cioè cloruro di potassio, cloruro di sodio, nitrato di soda, e sali di calce e di magnesia.

Dicemmo che durante la concentrazione delle soluzioni greggie si fa separazione di cloruro di potassio. Questo sale trascina con sè 2 % incirca del suo peso di nitrato di potassa. Questo si ricupera con una semplice operazione di soluzione. Perciò si pone il sale in una caldaia, e gli si aggiunge da $^1/_4$ ad $^1/_3$ di acqua e con esso si scalda fino a $+50°$. L'acqua scioglie quasi tutto il nitrato di potassa, e poco cloruro di potassio ($^1/_5$ incirca del peso del nitrato). La soluzione si unisce ai liscivii greggi che debbono venir trattati in altre operazioni.

§ 1323. — **Raffinazione del nitro.** — Questa operazione ha per iscopo d'isolare il nitrato di potassa dai sali stranieri che lo accompagnano nel nitro greggio, specialmente dai cloruri di sodio e di potassio.

Un antico metodo diretto a questo fine consisteva nello sciogliere il nitro nell'acqua, coll'addizione di alquanta calce destinata a separare la materia organica del sale greggio; far bollire la soluzione, e ricuperare il nitro col mezzo della cristallizzazione. L'operazione si eseguiva due volte di seguito, e si otteneva il nitro di *seconda* e di *terza cottura*. Quest'ultimo risulta quasi interamente privo di cloruri.

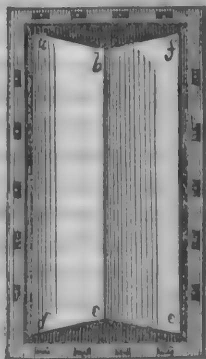
In Francia usasi procedere per raffinare il nitro nel modo seguente. In una caldaia (fig. 302) si pongono 600 chilogr. d'acqua, e 1200 chilogr. di nitro greggio: il miscuglio si scalda lentamente, ed accrescendosi gradatamente il fuoco si porta il liquido alla bollizione, al qual punto gli si aggiungono ancora 2400 chilogr. di nitro greggio. La più gran parte del cloruro di potassio e del cloruro di sodio trovasi in questa maniera precipitata, e forma un sedimento, il quale viene estratto dalla caldaia col mezzo d'una scumaruola. Tolto il sedimento, si aggiunge alla soluzione alquant'acqua fredda (400 chilogr.), poi una soluzione di un chilogr. di colla, e si porta nuovamente alla bollizione togliendo la schiuma a misura che si forma: si abbandona il liquido chiaro al raffreddamento finchè segni $+88°$;



fig. 302

al qual punto lo si decanta entro casse, nelle quali debbesi determinare una rapida cristallizzazione del sale. Giova in questa operazione guardarsi da ciò, che insieme colla soluzione di nitro venga a versarsi nei vasi cristallizzatori una parte del sedimento che si era formato nella caldaia.

Fig. 303



I vasi cristallizzatori sono casse ampie di lastra di rame, e con orli poco rilevati (figure 303 e 304): la forma loro è di un rettangolo, il fondo risulta da due piani *a b c d*, *f b c e* leggermente inclinati l'uno verso l'altro, in guisa da formare una doccia *b c* che scorre dalla metà dell'uno dei lati minori *b* verso la metà del lato opposto *c*, che riesce in tal guisa il punto più basso del fondo stesso. Questa disposizione, e l'inclinazione

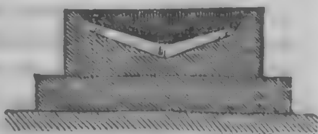


Fig. 304

così stabilita rende facile il raccogliersi dell'acqua madre nella parte più declive del vaso. Questo sta collocato sopra un sostegno formato con travi di legno (fig. 304). Il liquido decantato si lascia nei vasi cristallizzatori per 6 o 7 ore in riposo, finchè giunga alla temperatura ordinaria; durante il qual tempo esso si agita continuamente mentre si raffredda (1). Scopo di quest'operazione è il conseguire cristalli quanto più si può minuti. Il nitrato di potassa, infatti, sale anidro, ritiene tuttavia nella massa de' suoi cristalli, acqua madre, la quale si racchiude nei canalicoli che accennammo a suo tempo (§ 429), e che sono tanto più ampii, quanto più voluminosi riescono i cristalli, e per l'incontro tanto meno rilevanti quanto più questi si precipitano sottili.

A misura che i cristalli si formano (aghiformi e sottilissimi in guisa da presentare l'aspetto d'una polvere), essi vengono raccolti dall'operaio sulla parte più elevata del fondo, e vi si lasciano finchè l'acqua madre se ne sia separata cadendo verso il punto più declive del fondo. Il sale così ottenuto si estrae dal vaso per essere quindi assoggettato a lavatura. Nell'acqua madre restano il cloruro di potassio ed il cloruro di sodio.

Fig. 305

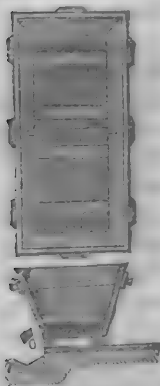


Fig. 306

La lavatura si eseguisce entro casse di legno, le quali sono rappresentate dalle fig. 305 e 306. Esse hanno forma rettangolare, le loro pareti sono inclinate alquanto verso il fondo, sovra cui, ed alquanto da esso distante, trovasi collocato un *falso fondo* tutto traforato da alto in basso da numerosi e piccoli forellini. Lo spazio compreso tra il vero ed il falso fondo porta ad uno dei lati una serie di piccoli fori *o*, i quali si chiudono a volontà con piccoli tappi: tolti questi, il liquido contenuto nelle casse può fluire entro una doccia *r*, ed essere raccolto in un serbatoio.

In casse così costrutte, e chiuse essendo le aperture *o*, si pone la

(1) L'agitazione si pratica in diversi modi; talvolta servono a questa operazione agitatori appositamente disposti nei vasi refrigeratori: talaltra questi hanno il loro fondo inclinato verso il mezzo, ed il liquido si spinge dagli operai verso la periferia dei vasi, dalla quale esso ricade continuamente verso il mezzo più basso oc-

polvere di nitro ottenuta nella operazione precedente, e vi si aduna in guisa che essa vi formi un mucchio che sovrasti alquanto gli orli. Sul sale si versa acqua, in quantità sufficiente, perchè esso tutto ne venga immollato. Si abbandona a sè l'apparecchio per 2 o 3 ore, e dopo questo lasso di tempo si tolgono i tappi; l'acqua ne fluisce satura di nitro, e trascinando con sè quasi la totalità dei cloruri. Ciò fatto, chiudonsi i fori, e si ripete l'operazione una seconda ed una terza volta.

La prima acqua di lavatura ed una parte della seconda contengono i cloruri, e si lavorano più tardi per estrarne il nitro; il rimanente della seconda, e la terza acqua, possono considerarsi come soluzioni di puro nitro, e servono ad eseguire la lavatura di nuove porzioni di nitro greggio. Perciò queste lavature ulteriori si cominciano tutte con soluzioni di puro nitro, alle quali si fa succedere acqua pura. Così continuato il lavoro riesce meno dispendioso, che non sarebbe se a lavare il nitro si cominciasse sempre coll'acqua pura.

Il nitro lavato, si lascia parecchi giorni entro le casse, affinchè ne goccioli compiutamente l'acqua di lavatura, poscia si essicca a moderato calore entro la cassa di ferro *a b* (v. fig. 322 a pag. 141).

Ordinariamente 100 di nitro greggio forniscono al raffinamento da 58 a 60 di nitro purissimo.

§ 1324. — Meno perfetto del metodo precedente è quello che talora si pratica di lavare il nitro greggio disposto in mucchi sopra un suolo impermeabile, colle acque madri provenienti da raffinazione precedente, le quali sono soluzioni concentrate di nitro contenenti cloruri di potassio e di sodio. Lo stesso dicasi delle lavature praticate unicamente con acqua fredda, la quale tuttavia esporta, insieme a nitrato di potassa, la maggior parte dei cloruri. Ella è cosa d'altronde facile a comprendersi che la purificazione del nitrato di potassa può ottenersi tanto più pronta e compiuta, anche con questi procedimenti, quanto più minuti sono i cristalli del sale che si purifica, e quanto più si ripetono le lavature.

§ 1325. — Saggio del nitrato di potassa. — Il nitrato di potassa può ritenere in mescolanza quantità più o meno sensibili di cloruri, la qual cosa, oltre a renderlo più o meno acconcio ad usi determinati, ne può pure mutare sensibilmente il valore. Quindi l'opportunità di poter determinare con esattezza quanto di puro nitrato di potassa, e quanto di sali stranieri, esso contenga. Parecchi metodi si seguono

per questo oggetto. Uno d'essi consiste nel prendere un peso determinato di nitro conformato in piccolissimi cristalli, o ridotto in polvere, e lavarlo con soluzione satura a freddo di nitrato di potassa puro, la quale, come dicemmo, scioglie i sali stranieri, non il nitrato; pesare quindi il sale lavato e seccato. La diminuzione di peso indica la proporzione dei cloruri. Questo modo di operare, che fu suggerito da Riffault, è tuttora seguìto da molti, tuttochè non scevro d'imperfezioni. Infatti già Lavoisier riconobbe che quando si lava con soluzione satura di nitro puro un nitro greggio contenente cloruro di sodio, la soluzione stessa, non solo scioglie dal sale che si esamina il cloruro, ma altresì una parte del nitrato di potassa, ond'è che la perdita in peso riesce sempre maggiore di quella che realmente rappresenterebbe la proporzione dei cloruri. Quindi si trovò necessario redigere tavole di correzione, colle quali si rettificassero gli errori dell'esperienza (1).

Gay-Lussac consigliò di prendere un peso determinato di nitro greggio, mescolarlo con $^1/_2$ del suo peso di polvere di carbone puro, e far deflagrare il miscuglio; con ciò si converte tutto il nitrato di potassa in carbonato; sciogliesi quindi la massa salina, e se ne determina il titolo col procedimento alcalimetrico da lui suggerito (§ 1502). Questo modo di operare, se è suscettibile di grande esattezza, suppone tuttavia che s'impieghi nella deflagrazione un carbone esente affatto da potassa; ed oltre a ciò esige mano molto esercitata nelle chimiche manipolazioni, e tempo assai lungo.

Si segue nell'impero austriaco un procedimento pel saggio dei nitri greggi, il quale si fonda sopra questo principio, che una soluzione di nitrato di potassa non satura, fatta ad una temperatura determinata, assoggettata a raffreddamento, fornisce cristalli tanto più prontamente, quanto più essa è ricca di sale; e ciò, malgrado la presenza di sali stranieri, quali il cloruro di sodio, il cloruro di potassio. Si sciolgono 40 parti di nitro greggio (secco) entro 100 parti di acqua distillata a temperatura di +55°, che si misura con un termometro

(1) In Isvezia si esplora la purezza del nitro, fondendolo col mezzo del calore, abbandonandolo al raffreddamento, e rompendolo quindi per esaminarne la frattura. Il nitro puro mostra la massa sua conformata in grossi cristalli raggiati: se contiene 1/80 di cloruro di sodio, i raggi sono meno voluminosi; 1/40 di cloruro fa scomparire i raggi cristallini nel centro della massa; se il cloruro ascende ad 1/30 del peso del sale, i cristalli si mostrano solo alla periferia. Evidentemente l'apprezzazione della purezza maggiore o minore del nitro, fondata su questo criterio, deve essere incertissima.

di grande precisione, capace di segnare $1/4$ di grado. Fatta essendo la soluzione si abbandona il liquido al raffreddamento, agitandolo continuamente collo stesso termometro che ne indica la temperatura. Tosto che il liquido comincia a fornire cristalli si osserva qual grado segni il termometro, e da questo indizio si argomenta della proporzione del nitrato di potassa contenuto nel nitro esplorato. Perciò si consulta la tavola seguente.

La prima colonna indica la temperatura in gradi del termometro di Reaumur, la seconda la proporzione di nitrato puro contenuta in 100 parti di nitro greggio.

+ 8°	55,7	+12,25°	68,2	+16,50°	83,4
8,25	56,3	12,50	69,0	16,75	84,4
8,50	57,0	12,75	69,8	17	85,4
8,75	57,7	13	70,7	17,25	86,4
9	58,4	13,25	71,5	17,50	87,4
9,25	59,1	13,50	72,4	17,75	88,4
9,50	59,8	13,75	73,2	18	89,5
9,75	60,5	14	74,1	18,25	90,6
10	61,3	14,25	75,0	18,50	91,7
10,25	62,0	14,50	75,9	18,75	92,9
10,50	62,8	14,75	76,8	19	94,0
10,75	63,5	15	77,7	19,25	95,2
11	64,3	15,25	78,6	19,50	96,4
11,25	65	15,50	79,6	19,75	97,6
11,50	65,8	15,75	80,5	20	98,8
11,75	66,6	16	81,5	20,25	100,0
12	67,4	16,25	82,4		

Questa maniera di fare il saggio dei nitri sarebbe scevra d'errori, se non fosse dell'influenza che esercita la presenza dei cloruri, specialmente del cloruro di sodio sulla solubilità del nitrato di potassa, rendendola maggiore, ritardando perciò il punto di cristallizzazione. Essa tuttavia si commenderebbe, nel più dei casi, per la prontezza della esecuzione.

§ **1325** *bis*. — Esente da errori, perciò preciso nelle sue indicazioni, e commendevole per la speditezza dell'esecuzione, è il procedimento pel saggio dei nitri che venne di recente proposto dal sig. Pelouze, e che qui descriveremo ne' suoi particolari (1).

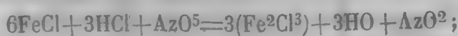
È noto come l'acido nitrico reagendo sopra gli ossisali a base di protossido di ferro, specialmente sotto l'influenza del calore, li converta in sali a base di sesquiossido di ferro; la reazione è accompagnata da svolgimento di biossido d'azoto; ond'è che ogni equivalente d'acido nitrico cede in questa circostanza 3 eq. d'ossigeno. Così il solfato di protossido di ferro si cangia coll'acido nitrico in solfato di sesquiossido, secondo questa equazione:



$$6FeO,SO^3+3SO^3+AzO^5=3(Fe^2O^3,3SO^3)+AzO^2.$$

La necessità di un'eccedenza d'acido solforico, indicata dalla formola, si spiega per l'accrescimento di capacità di saturazione nella base del sale, la quale da protossido di ferro passa a sesquiossido.

Se l'acido nitrico reagisce sopra protocloruro di ferro, in presenza di un'eccedenza d'acido cloridrico, il risultamento sarà analogo al precedente, ed il ferro passerà, sotto l'influenza dell'acido nitrico, a sesquicloruro di ferro, il che si scorge chiaro nella seguente equazione:



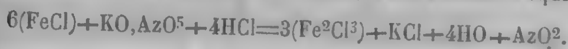
$$6FeCl+3HCl+AzO^5=3(Fe^2Cl^3)+3HO+AzO^2;$$

dalla quale si deduce, che dei 5 eq. d'ossigeno dell'acido nitrico 3 s'impiegano a scomporre i 3 eq. d'acido cloridrico, a formare 3 eq. d'acqua, ed a porre in libertà 3 eq. di cloro, i quali aggiunti ai 6 eq. di protocloruro di ferro, generano 3 eq. di sesquicloruro di ferro.

Quando a vece di adoperare acido nitrico puro si adoperi nitrato di potassa, la reazione succede in eguale maniera. Solo con questa

(1) Questo metodo pel saggio dei nitri venne pubblicato dall'autore nel 1847; esso è da parecchi anni praticato nel laboratorio chimico del R. Arsenale di Torino.

differenza che sarà mestieri adoperare 1 eq. d'acido cloridrico in più, affine di convertire la potassa in cloruro, e ciò secondo l'equazione



$$6(FeCl)+KO,AzO^5+4HCl=3(Fe^2Cl^3)+KCl+4HO+AzO^2.$$

Rammentiamo ancora che quando si discioglie ferro metallico nell'acido cloridrico puro, si ottiene una soluzione di pretto protocloruro di ferro, con isvolgimento d'idrogeno, giusta l'equazione



$$Fe+HCl=FeCl+H.$$

Se pertanto si faccia soluzione di protocloruro di ferro, in eccedenza d'acido cloridrico, poi entro il liquido si instilli soluzione di nitrato di potassa, tosto avrà luogo la reazione più sopra espressa, per la quale il ferro si convertirà in sesquicloruro.

La formola soprallegata indica che 6 equiv. di ferro convertiti in protocloruro, esigono esattamente 1 equiv. di nitrato di potassa: onde la reazione sarà compiuta quando si troveranno in contatto

Ferro 6+350	=2100
Nitrato di potassa	1264

Suppongasi pertanto che si disciolgano 2 grammi di ferro nell'acido cloridrico puro adoperato in eccedenza; se vogliasi che esso si cangi tutto in sesquicloruro, sarà mestieri impiegare gr. 1,202 di nitrato di potassa puro. — È chiaro inoltre che quando si eseguisca l'accennata operazione con *nitro puro* nella quantità di gr. 1,202, tutto il ferro passerà da proto a sesquicloruro; che se per l'incontro il nitro contenesse una più o meno ragguardevole quantità di cloruro di sodio o di cloruro di potassio, rimarrà nella soluzione di ferro una porzione più o meno grande di protocloruro di ferro non mutato in sesquicloruro, e questa corrisponderà alla quantità di nitrato di potassa deficiente nella ragione di 2 : 1,202.

Pertanto ad eseguire il saggio del nitro greggio si procederà nel modo seguente.

Si pesano esattamente 2 gr. di filo di ferro per quanto è possibile puro (serve a tal uopo il ferro con cui si fanno le corde dei pianoforti, il quale non contiene più di 2 o 3 millesimi del suo peso di materie straniere), si introducono in un pallone della capacità di 150 cent. cub. all'incirca, e vi si aggiungono da 80 a 100 grammi d'acido

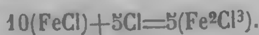
cloridrico concentrato e puro (1). Chiudesi il matraccio con un turacciolo di sovero munito d'un piccol tubo di vetro, per cui si dà uscita al gas idrogeno che si sprigiona nella reazione. Si favorisce con dolce calore la dissoluzione del ferro, il quale in breve trovasi tutto convertito in protocloruro. Allora prendesi un peso di gr. 1,202 del nitro greggio di cui si cerca il tenore in nitrato di potassa puro, e si versano entro il matraccio che contiene la dissoluzione di ferro, e che nuovamente si chiude col turacciolo. Tosto il liquido si colora bruno (2), la reazione è accompagnata da svolgimento di biossido d'azoto e d'acido cloridrico, perciò l'aria rimane esclusa dal pallone. Si porta il liquido alla bollizione: dopo alcuni minuti vi scompare il colore bruno e vi succede la tinta gialla del sesquicloruro di ferro.

A questo punto torna necessario procedere alla determinazione della quantità di ferro che ancora rimane allo stato di protocloruro. Per ciò si adopera una soluzione di *permanganato di potassa* (Vedi § 681). Questo reagente quando sciolto nell'acqua si aggiunge a soluzione di protocloruro di ferro con acido cloridrico, determina la conversione di questo in sesquicloruro, e si converte in un misto di protocloruro di manganese e di cloruro di potassio. Infatti, se ad 1 equiv. di permanganato di potassa (KO,Mn^2O^7) si aggiungono 8 eq. d'acido cloridrico, si verificherà la seguente equazione:



$$KO,Mn^2O^7+8HCl=KCl+2MnCl+5HO+5Cl.$$

Ora se 5 eq. di cloro trovansi in contatto con 10 eq. di protocloruro di ferro (10 (FeCl)), saranno in grado di convertir questi per intiero in sesquicloruro.



$$10(FeCl)+5Cl=5(Fe^2Cl^3).$$

Allorquando si versa una soluzione di permanganato di potassa entro un liquido che contenga protocloruro di ferro, il colore rosso vivo del permanganato immediatamente scompare: e se l'addizione del reagente si fa con precauzione, si osserva che v'ha un punto a

(1) È essenziale che l'acido cloridrico non contenga traccia d'acido solforoso, il quale si ossiderebbe mercè il cloro, che deve tutto impiegarsi alla perclorurazione del ferro.

(2) Questo colore bruno è quello dei composti dei sali a base di protossido di ferro col biossido d'azoto: composti instabili, i quali pel calore si scompongono.

cui una goccia del medesimo che ancora si aggiunga alla soluzione del sal di ferro, vi impartisce immediatamente la tinta rosea sua propria: segno questo che il protocloruro di ferro è interamente mutato in sesquicloruro.

Si prepara pertanto una soluzione di permanganato di potassa di tale concentrazione che 100 centimetri cubici della medesima siano capaci di convertire in percloruro 2 gr. di ferro disciolto nell'acido cloridrico (1), di questa soluzione si riempie esattamente una bomboletta graduata capace di 100 cent. cub., e con essa si versa entro il pallone contenente la soluzione di cloruro di ferro e di nitro greggio, finchè apparisca la tinta rosea del permanganato. A quel punto si legge sulla graduazione della bomboletta quanto di soluzione siasi impiegata ad ottenere lo scopo, ed il numero dei centimetri cubici che furono perciò necessarii indicherà quanti centesimi del suo peso in sali stranieri contenesse il nitro greggio esplorato.

Infatti i 100 cent. cub. di soluzione di permanganato di potassa sono capaci di produrre lo stesso effetto che gr. 1,202 di nitro puro: ogni centesima parte della soluzione corrisponde ad un centesimo di peso delle gr. 1,202 di nitro.

Suppongasi pertanto che, esaminando un nitro greggio, ed eseguite a puntino le operazioni descritte, siasi trovato che per perclorurare il ferro (2 gr.) si richiesero 15 cent. cub. di soluzione di permanganato, si avrà tosto a conchiudere che nel nitro greggio si contenevano 15 per 100 di sali stranieri, e perciò solo 85 0|0 di puro nitrato di potassa.

Questo modo di eseguire i saggi di nitro può rendersi molto speditivo per gli usi del commercio, quando a vece di pesare parecchie prese di nitro ciascuna del peso di gr. 1,202, si pesino ad esempio gr. 12,020 di sale e si sciolgano in 200 cent. cub. d'acqua; di questa

(1) La preparazione di questa soluzione non presenta difficoltà. Si fa una soluzione concentrata di permanganato nell'acqua, e se ne riempie una bomboletta graduata, col cui mezzo si possa esattamente misurare il volume che della stessa soluzione è d'uopo impiegare per convertire in percloruro 1 gramma di ferro. La soluzione è a giusto titolo quando il detto volume sia di 50 cent. cubici: se la soluzione fosse troppo concentrata sarà mestieri condurla alla concentrazione voluta coll'aggiunta di nuova acqua. Così se a vece di 50 cent. cubici se ne fossero impiegati 30, sarà mestieri sopra ogni volume di 30 centimetri cub. aggiungerne 20 d'acqua.

soluzione si prenderà per ogni saggio un volume di 20 cent. cub. col mezzo di una pipetta; questi conterranno esattamente gr. 1,202 di nitro greggio, cioè la quantità di nitro che, se fosse puro, dovrebbe bastare a determinare la percloruruzione di gr. 2 di ferro disciolto nell'acido cloridrico: tal modo d'operare, oltre al rendere più pronta l'esecuzione di parecchi saggi successivi, ha il vantaggio che la presa maggiore, di gr. 12,020, può più facilmente rappresentare il saggio medio d'un nitro del commercio, la cui massa difficilmente è omogenea.

Aggiungeremo ancora che quando la bomboletta graduata di cui si fa uso sia tale che per versare colla medesima un cent. cub. se ne debbano far fluire 10 gocce, si potrà con questo strumento determinare la ricchezza di un nitro greggio fino ai millesimi del suo peso, ogni gocciola di soluzione di permanganato di potassa equivalendo appunto ad $^{1}/_{1000}$ di gr. 1,202 di nitrato di potassa.

Non è mestieri di dire che il procedimento descritto si applica egualmente alla determinazione del valore o della purezza del nitrato di soda, sale che nel commercio trovasi ora abbondantemente, e si sostituisce nelle officine ed in parecchi casi al nitrato di potassa. Solo è da avvertire che, attesa la differenza tra l'equivalente della soda 387, e quello della potassa 589, la presa del nitrato di soda dovrà essere minore di gr. 1,202, cioè gr. 1,001.

È chiaro inoltre che il procedimento descritto non sarebbe applicabile quando si trattasse di un misto di nitrato di potassa e nitrato di soda, e ciò appunto per la differenza degli equivalenti dei due nitrati.

§ 1326. — **Preparazione del nitrato di potassa col mezzo del nitrato di soda.** — Nella fabbricazione del nitrato di potassa col mezzo delle terre nitrifere ben sovente si segue un procedimento alquanto diverso da quello che venne da noi descritto al § 1322 *bis*; esso consiste nel convertire i nitrati di calce e di magnesia che trovansi nelle terre nitrifere in nitrato di soda, e scomporre quindi questo sale col mezzo del cloruro di potassio, sale che, come già dicemmo (§ 1258 e seg.), abbondantemente si ricava dalle sode dei varechs, come pure dalle acque madri delle saline. Per tal uopo si procede nel modo seguente. Lisciviate le terre, ed ottenute le soluzioni bastantemente concentrate, si pongono queste in un serbatoio in cui si versa soluzione di solfato di soda. È d'uopo badare a che questo sale non

abbia reazione acida, cosa che frequentemente succede quando esso proviene dalla preparazione dell'acido nitrico: in tal caso è necessario saturarne l'acidità aggiungendovi eccedenza di latte di calce. La soluzione resa così neutra, si aggiunge ai liscivii nitriferi; tosto si determina la mutua scomposizione del nitrato di calce e del solfato di soda, onde si generano nitrato di soda grandemente solubile e solfato di calce, che per la maggior sua parte si precipita.

Evidentemente operando in questa maniera non si scompone il nitrato di magnesia, il quale resta nella soluzione. Ad evitare questo inconveniente torna necessario aggiungere alquanto latte di calce ai liscivii, prima che si proceda alla precipitazione della calce col solfato di soda: così la calce precipitando la magnesia si cangia in nitrato, che poi insieme col nitrato di calce già esistente nel liscivio nitrifero si scompone dal solfato di soda. Si lascia il liquido in riposo perchè il solfato di calce tutto si raccolga in fondo del vaso in cui si opera, quindi si decanta la soluzione limpida, la quale non contiene che nitrato di soda e cloruro di sodio. La posatura si riporta nei mucchi delle terre da nitrificarsi. La soluzione si introduce in una caldaia, e vi si porta rapidamente alla bollizione; le schiume che si generano si tolgono con una scumaruola. Allora si aggiunge al liquido il cloruro di potassio destinato a scomporre il nitrato di soda.

L'addizione del cloruro deve farsi a piccole porzioni, poichè giova che la bollizione non si interrompa, il che succederebbe quando molto cloruro di potassio si sciogliesse in breve tempo. A misura che ha luogo la reazione tra i due sali, formasi cloruro di sodio che si depone, e tolto dal liquido si pone su d'un piano inclinato presso alla caldaia, talchè il liquido che ne cola si riunisca a quello che si concentra. Quando la soluzione pervenne a conveniente grado di concentrazione, la si lascia in riposo nella caldaia stessa, poi si decanta entro vasi cristallizzatori, nei quali il nitrato di potassa si separa in cristalli.

La scomposizione reciproca dei due sali è come appare la conseguenza della solubilità diversa dei due nuovi composti che in essa si generano, del cloruro di sodio cioè, quasi egualmente solubile a freddo che a caldo, e del nitrato di potassa, che tanto più facilmente si scioglie nell'acqua, quanto più alta è la temperatura di questa.

§ 1327. — Come si scorge, il modo di procedere che abbiamo

descritto può eseguirsi sul nitrato di soda che, come già dicemmo, in gran copia si trasporta in Europa dal Perù. Questo sale, di cui già esponemmo le proprietà a suo tempo (§ 482 e seg.), si trova in commercio più o meno impuro per mescolanza d'alcuni sali stranieri, siccome risulta dalle analisi seguenti:

	Hoffstetter	Lecanu	Wittstein
Nitrato di soda	94,29	96,70	99,63
— di potassa	0,43	—	—
— di magnesia . . .	0,86	—	—
— di calce	—	tracce	tracce
Cloruro di sodio.	1,99	1,30	0,37
Solfato di potassa	0,24	tracce	—
Acqua	1,99	2,00	—
Materie insolubili	0,20	—	—
	100,00	100,00	100,00

Già dicemmo come esso non possa adoprarsi nella fabbricazione della polvere, perciocchè è deliquescente. Esso può convenientemente cangiarsi in nitrato di potassa; sciogliendolo nell'acqua e facendolo reagire alla bollizione con una sufficiente proporzione di cloruro di potassio. Giova qui rammentare che i due sali si scompongono reciprocamente nella ragione dei loro equivalenti, giusta la equazione



$$KCl + NaO,AzO^5 = NaCl + KO,AzO^5 ;$$

che perciò le proporzioni loro dovranno essere di 1062 di nitrato di soda e 932 di cloruro di potassio.

Badisi inoltre che il nitrato di soda che trovasi in commercio è impuro per mescolanza specialmente di cloruri, che perciò sarà opportuno, prima di procedere a lavorarlo per farne nitrato di potassa, determinarne la ricchezza in nitrato di soda puro, al che si presterà opportunamente il procedimento che fu proposto dal signor Pelouze, e che fu già descritto al § 1325 *bis* e seg.

L'impiego del cloruro di potassio nel convertire il nitrato di soda in nitrato di potassa è conveniente in modo particolare in quei luoghi nei quali esistono officine che forniscono questo prodotto, quali sono

quelle in cui si lavorano le sode dei varechs, o si estraggono i sali dalle acque madri delle saline. Al cloruro di potassio si può sostituire il carbonato di potassa, quando questo abbondi in commercio. Se facciasi soluzione di nitrato di soda e di carbonato di potassa nella ragione dei loro equivalenti, e questa colla bollizione si concentri, avverrà che i due sali si scompongano reciprocamente giusta l'equazione



$$NaO,AzO^5 + KO,CO^2 = NaO,CO^2 + KO,AzO^5.$$

Si formeranno pertanto nitrato di potassa e carbonato di soda: questo col concentrarsi del liquido si separerà in gran parte: la soluzione separata dal sale sedimentato, portata a raffreddamento fornirà nitrato di potassa, che quindi si sottoporrà a raffinamento; operazione colla quale se ne tolgono i sali stranieri, e particolarmente il carbonato di soda, che gli dà sempre reazione sensibilmente alcalina.

Polvere da fuoco.

§ 1328. — Si indica col nome di *polvere da fuoco*, ed anche con quelli di *polvere da sparo*, *polvere da guerra*, un miscuglio di carbone, nitro e solfo, accensibile con grande facilità, che arde prontamente, e sviluppa una ragguardevole quantità di prodotti gasosi, i quali esercitando nell'atto del loro svolgimento una gagliarda azione meccanica in virtù dell'elasticità loro, si mostrano capaci di vincere resistenze grandi, spingere proiettili, rompere le pareti delle cavità nelle quali essi si sprigionano, ecc. (1).

È cosa degna d'attenzione che la polvere da fuoco che usasi al

(1) L'invenzione della polvere da fuoco è antica assai. Alcuni ne attribuiscono la scoperta ai Cinesi. Rogero Bacone (XIII secolo) descrive la polvere da guerra, e ne parla come di preparazione già da lunga mano conosciuta ed adoperata. È cosa nota che nell'XI secolo già s'impiegarono nell'arte della guerra armi da fuoco di grande calibro.

È chiaro pertanto che è errore storico quello di chi attribuisce l'invenzione della polvere al monaco francescano Bertoldo Schwartz, il quale visse nel XIV secolo.

presente per la guerra, la caccia, ecc., è, quanto alla natura dei componenti, identica a quella che fu anticamente conosciuta ed adoperata, e che per quante ricerche abbiano istituite i Chimici, tuttavia nissun'altra materia finora si potè rinvenire che utilmente si sostituisse alla medesima.

Quanto alle proporzioni dei materiali, nitro, carbone, solfo, esse non sono costanti presso le nazioni diverse; possono variare inoltre le medesime secondo gli usi ai quali la polvere è destinata, ma è pur vero che esse non mai grandemente si allontanano da una norma primitiva o tipica, che la pratica già insegnò, che la scienza approva e consiglia, e che darebbe alla polvere il massimo grado di perfezione.

La polvere da guerra non è un composto chimico, sibbene un miscuglio dei tre materiali che accennammo, nitrato di potassa, solfo e carbone. Ma la mescolanza di questi debbe essere intima per quanto è possibile, sicchè essi trovinsi nelle migliori condizioni di mutuo contatto, indispensabile per le reazioni pronte, istantanee. Quindi emerge la necessità di operazioni meccaniche, di triturazione, impastamento, ecc.

§ **1329**. — Per comprendere la ragione delle proporzioni dei componenti della polvere da fuoco è mestieri volgere l'attenzione alle reazioni chimiche delle quali questi corpi sono capaci: cioè a quanto succede quando il nitro reagisce isolatamente sotto l'influenza del calore, sia sul solo carbonio, sia sul solo solfo, e finalmente a quanto deve avverarsi, quando il nitro trovisi in proporzioni convenienti o no coi due corpi summenzionati, il carbonio ed il solfo.

Se facciasi un miscuglio di nitro e carbone (suppongasi questo *carbonio* puro), ridotto in polvere sottile, e questo o si scaldi entro cassola di platino, o si tocchi con un carbone acceso, od in altra guisa si sottoponga a temperatura elevata, avverrà reazione tra i due corpi; il nitro si scomporrà, cederà ossigeno al carbonio, il quale arderà, convertendosi in acido carbonico od in ossido di carbonio; la combustione sarà più o meno pronta e vivace: sempre sarà accompagnata da sviluppamento di corpi gasosi.

I risultamenti dell'operazione varieranno secondo le proporzioni diverse del carbonio al nitrato di potassa.

Suppongasi che 1 eq. di nitrato di potassa sia misto ad 1 eq. di carbonio: nell'atto della deflagrazione 2 eq. d'ossigeno del nitrato

di potassa s'impiegheranno ad ossidare il carbonio, il quale si convertirà in acido carbonico, che unendosi alla potassa formerà carbonato di potassa: rimarranno 3 eq. d'ossigeno ed 1 eq. d'azoto, i quali si sprigioneranno allo stato di gas.

L'equazione seguente rappresenta questa reazione:



$$KO,AzO^5+C=KO,CO^2+Az+O^3.$$

Se a vece di 1 eq. di carbonio si mescono ad 1 eq. di nitro 2 eq. di carbonio, avremo ancora reazione tra i due corpi: ossidazione del carbonio operata dall'ossigeno del nitro, onde si formeranno 2 eq. d'acido carbonico, dei quali uno si combinerà colla potassa e formerà carbonato di potassa; l'altro si svolgerà gasoso, insieme con 1 eq. d'ossigeno e con 1 eq. d'azoto, siccome si scorge nella seguente equazione:



$$KO,AzO^5+C^2=KO,CO^2+CO^2+O+Az.$$

Se facciasi un miscuglio di 1 eq. di nitro con 3 eq. di carbonio, i prodotti saranno quali emergono dall'equazione seguente:



$$KO,AzO^5+C^3=KO,CO^2+CO^2+CO+Az,$$

dalla quale si ricava che dei 5 eq. d'ossigeno che possono essere ceduti dal nitrato di potassa, 4 sono impiegati a generare 2 eq. d'acido carbonico, dei quali uno rimane combinato colla potassa, l'altro svolgesi allo stato gasoso; che 1 eq. di carbonio non trovando che 1 eq. d'ossigeno, vi si combina tuttavia producendo ossido di carbonio, che si sprigiona insieme con l'acido carbonico non combinato, e coll'azoto.

Finalmente suppongasi che 4 eq. di carbonio vengano mescolati con 1 eq. di nitro, si avrà 1 eq. di carbonio convertito in acido carbonico, da cui si saturerà la potassa, gli altri 3 eq. di carbonio troveranno ancora 3 eq. d'ossigeno con cui combinarsi, e genereranno 3 eq. d'ossido di carbonio, che si svolgeranno ancora gasosi insieme coll'azoto: ciò riesce manifesto dalla seguente equazione:



$$KO,AzO^5+4C=KO,CO^2+3CO+Az.$$

Badisi che in tutti questi miscugli la proporzione del carbonio è tale, che esso tutto si consumi per l'ossigeno dell'acido nitrico: se la quantità del carbonio si trovasse maggiore di 4 eq. per 1 eq. di

nitro, ne rimarrebbe sempre l'eccedenza siccome residuo della reazione.

Tutt'i miscugli succennati debbono considerarsi come altrettante polveri più o meno esplodenti, capaci di dar luogo per la loro combustione a sprigionamento di gas, i quali, se si trovino nell'atto del loro svolgimento stretti in luogo chiuso, eserciteranno una più o men valida pressione sulle sue pareti. La pressione tuttavia sarà maggiore o minore a seconda di due condizioni: cioè del volume dei corpi gasosi sviluppantisi, e della temperatura a cui essi si generano.

Quanto al volume egli appare chiaramente che di tutt'i miscugli summenzionati quello che lo produce maggiore è l'ultimo, in cui il carbonio tutto si cangia in ossido di carbonio (1).

Infatti dal 1° miscuglio otteniamo

1 eq. Az = 2 vol.
3 eq. O = 3 vol. } totale 5 vol.

dal 2° miscuglio

1 eq. Az = 2 vol.
1 eq. CO^2 = 2 vol.
1 eq. O = 1 vol. } totale 5 vol.

dal 3° miscuglio

1 eq. Az = 2 vol.
1 eq. CO^2 = 2 vol.
1 eq. CO = 2 vol. } totale 6 vol.

dal 4° miscuglio

1 eq. Az = 2 vol.
3 eq. CO = 6 vol. } totale 8 vol.

Se non che la temperatura a cui si producono i corpi gasosi sui indicati varia assai secondo le composizioni dei miscugli.

(1) Ricordiamo che l'acido carbonico ha un volume eguale a quello dell'ossigeno che lo produsse: che l'ossido di carbonio ha un volume doppio di quello dell'ossigeno da cui si generò. Ricordiamo ancora che se prendasi per termine di paragone il volume di 1 eq. d'ossigeno, e facciasi = 1, il volume dell'equivalente dell'azoto sarà = 2, quello dell'equivalente dell'ossido di carbonio = 2, e quello dell'acido carbonico esso pure = 2.

Infatti vedremo più tardi, discorrendo dei combustibili, ma già fin d'ora è d'uopo accennarlo, che quando un peso determinato di carbonio arde convertendosi in ossido di carbonio, produce una quantità di calore che è solo eguale $^1/_2$ di quella che esso produrrebbe combinandosi con una doppia proporzione di ossigeno, e cambiandosi in acido carbonico. Dal che si scorge che il miscuglio n° 4, tuttochè sia quello che genera maggior volume gasoso, non sarà tuttavia dotato della maggior forza esplosiva possibile, giacchè il carbonio vi è unicamente cangiato in ossido di carbonio.

§ **1330.** — Come il carbonio, così il solfo scaldato in mescolanza con nitrato di potassa, arde in virtù dell'ossigeno che questo gli cede: la reazione varia secondo le proporzioni dei corpi mescolati. Sempre tuttavia vi ha svolgimento di corpi gasosi.

Si faccia una mescolanza di 1 eq. di nitrato di potassa ed 1 eq. di solfo. I due corpi reagendo sotto l'azione del calore produrranno 1 eq. di solfato di potassa; si svolgeranno 2 eq. d'ossigeno ed 1 eq. d'azoto. L'equazione seguente rappresenta la reazione:



$$KO,AzO^5+S=KO,SO^3+AzO^2.$$

Nella miscela predetta la proporzione del solfo è troppo scarsa perchè valga a prendere in combinazione i 5 eq. d'ossigeno che si contengono nell'acido nitrico. Quindi 2 eq. d'ossigeno si svolgono non combinati col solfo.

Diversamente si comporterà un miscuglio di 1 eq. di nitrato di potassa e 2 eq. di solfo. Perciocchè dei 5 eq. d'ossigeno dell'acido nitrico, 3 convertiranno 1 eq. di solfo in acido solforico, che si combinerà colla potassa in solfato di potassa, 2 si uniranno al secondo equivalente di solfo, convertendolo in acido solforoso, che si sprigionerà insieme coll'azoto dell'acido nitrico, siccome apparisce dalla seguente equazione:



$$KO,AzO^5+S^2=KO,SO^3+SO^2+Az.$$

Quando s'accresca la proporzione del solfo, potrà aver luogo una nuova reazione, dipendente da ciò che il solfo scaldato in contatto con un solfato, ne toglie l'ossigeno, tanto della base quanto dell'acido, sicchè il solfato trovasi convertito in monosolfuro, mentre l'ossigeno sottratto s'impiega a bruciare il solfo che si converte in acido solforoso. Cotesto fatto si avvererà compiuto quando 4 eq. di solfo

reagiscono con 1 eq. solo di nitrato di potassa, come si scorge nella equazione seguente:



$$KO,AzO^5+4S=KS+Az+3SO^2;$$

i 6 eq. di ossigeno del nitrato di potassa sono qui tutti impiegati a produrre acido solforoso.

Dei 3 miscugli sovraindicati quello che fornirà maggior copia di prodotti gasosi sarà l'ultimo, da cui si sprigioneranno

$$\left.\begin{array}{l}1 \text{ eq. } Az = 2 \text{ vol.}\\ 3 \text{ eq. } SO^2 = 6 \text{ vol.}\end{array}\right\} \text{totale 8 vol.}$$

gli altri due forniranno 4 vol. di gas, cioè il 1°

$$\left.\begin{array}{l}1 \text{ eq. } Az = 2 \text{ vol.}\\ 2 \text{ eq. } O = 2 \text{ vol.}\end{array}\right\} \text{totale 4 vol.}$$

il 2°

$$\left.\begin{array}{l}1 \text{ eq. } Az = 2 \text{ vol.}\\ 1 \text{ eq. } SO^2 = 2 \text{ vol.}\end{array}\right\} \text{totale 4 vol.}$$

§ **1331.** — I miscugli binarii sovramenzionati, dei quali abbiamo esposte le reazioni, tuttochè esplosivi più o meno gagliardamente, non sono mai impiegati come polveri da fuoco: l'esperienza antica, e più ancora dei tempi nostri, ha dimostrato che la migliore polvere da fuoco che ottenere si possa, quella dev'essere che risulti da mescolanza di 1 eq. di nitrato di potassa, 1 eq. di solfo e 3 eq. di carbonio; la quale pertanto dovrà presentare la seguente composizione:

KO,AzO^5 =	1264	e $^0/_0$ 74,8
S =	200	11,9
C^3 =	225	13,3
	1689	100,0

Se ci facciamo a considerare la reazione a cui andranno soggetti i tre componenti nelle proporzioni surriferite, ci apparirà chiaro che il solfo vi si trova in tal quantità da combinarsi col potassio e generare monosolfuro (KS), ed il carbonio in tal quantità che, combinato coll'ossigeno che si contiene nel nitrato di potassa (6 eq.), si converta interamente in acido carbonico. Nella scomposizione di questo miscuglio l'azoto si svolge come corpo gasoso libero, in mescolanza

coll'acido carbonico, siccome si scorge dalla seguente equazione:



$$KO,AzO^5+S+C^3=KS+3CO^2+Az.$$

L'utilità d'un miscuglio ternario apparisce pertanto manifesta, dacchè il solfo addizionato alla miscela di nitro e carbonio, determina la separazione dell'ossigeno dalla potassa, cosicchè tutt'i 6 eq. di ossigeno che si contengono nell'equivalente di nitrato di potassa, si impiegano ad ossidare il carbonio, e convertirlo in acido carbonico.

Senza il solfo, 1 eq. di nitrato di potassa e 3 eq. di carbonio darebbero, siccome già fu detto,

1 eq.	di	KO,CO^2
1 eq.	di	CO^2
1 eq.	di	CO
1 eq.	di	Az.

Onde apparisce che 1 eq. d'acido carbonico rimarrebbe inoperoso, nel produrre l'esplosione, perchè combinato colla potassa, il cui ossigeno sarebbe pure perduto per la forza esplosiva; di più una parte del carbonio si convertirebbe solo in ossido di carbonio, e perciò la temperatura della combustione sarebbe di gran lunga minore, che se la stessa proporzione di carbonio si cangiasse tutta in acido carbonico: l'addizione del solfo rende utile all'effetto che si aspetta dalla polvere tutto l'ossigeno del nitro, sicchè i 3 eq. di carbonio brucino generando unicamente acido carbonico, ossia nelle condizioni più favorevoli alla produzione della forza esplosiva.

La polvere da fuoco così composta deve lasciare un residuo che si compone di puro monosolfuro di potassio: questo prodotto si riconosce facilmente nella bruttura che si depone nell'interno delle armi da fuoco, e che vi si rinviene dopo un numero più o meno ragguardevole di spari, e si distingue all'odore di acido solfidrico che esso tramanda se venga a contatto dell'aria umida.

Il monosolfuro di potassio, fisso a temperature assai elevate, si mostra tuttavia volatile sotto l'impero di fortissimo calore: quindi è che nella *combustione teorica* della polvere da sparo, dovrebbesi per intero dissipare in forma vaporosa, e venir trascinato fuori dell'arma, insieme con l'azoto e l'acido carbonico.

La condizione pertanto, che il potassio si converta tutto in monosolfuro, è necessaria alla buona qualità della polvere, la quale perciò

imbratterà quanto meno è possibile l'interno delle armi da sparo.

§ **1332.** — La polvere composta, come dicemmo, in proporzioni chimicamente definite di nitro, solfo e carbone, fornisce prodotti gasosi, il cui peso, e perciò ancora il volume, si possono determinare con calcolo semplicissimo. Infatti

Nitro	1 eq.	=1264
Carbonio	3 eq.	= 225
Solfo	1 eq.	= 200
		1689

danno reagendo come fu detto sopra

Solfuro di potassio . .	1 eq.	= 689	
Acido carbonico . . .	3 eq.	= 825	=6 vol.
Azoto	1 eq.	= 175	=2 vol.
		1689	

Supponendo che approssimativamente un peso determinato di polvere occupi un volume eguale al volume di un egual peso d'acqua distillata, ne conseguirà che gr. 1689 di polvere, ossia in volume litri 1,689 della medesima daranno

Acido carbonico	gr. 825
Azoto	» 175
	1000

ed in volume (1)

Acido carbonico	litri 417,3
Azoto	» 139,2
Totale	litri 556,5

onde 1 volume di polvere darebbe 329 volumi di gas (2).

(1) Si suppone che i gas siano misurati a temperatura 0°, e sotto la pressione atmosferica di 76 centimetri.

(2) La densità della polvere da sparo (polvere da caccia) è minore di quella dell'acqua, ossia =0,9: ciò essendo, 1 volume di polvere non darebbe che 296 vol. di prodotti gasosi.

Badisi tuttavia che una tal relazione di volumi tra la polvere ed i gas che ne emergono varierebbe grandemente quando questi si misurassero alla temperatura a cui essi si generano. Ora qual sia veramente questa temperatura non è cosa finora esattamente conosciuta dai Chimici: alcuni la reputano eguale a +1330°; altri la dicono almeno superiore a +1200°. Checchè ne sia, certo è che la dilatazione dei gas cagionata dall'influenza del calore dev'essere grandissima, per guisa che non improbabile può ritenersi l'opinione che i gas, al momento della loro produzione, giungano ad occupare un volume che sia presso a poco 2000 volte maggiore di quello della polvere.

§ 1332. — La composizione della polvere da fuoco, di cui abbiamo ragionato finora, può pertanto tenersi come la normale: vedremo tra poco quale influenza potrebbero avere cangiamenti introdotti nelle proporzioni de' suoi componenti. Frattanto osserveremo che le polveri da sparo conosciute di migliore qualità, non molto si allontanano da quelle che sono indicate dalla teoria chimica.

Presentiamo qui la composizione delle polveri conosciute, ponendo a capo della loro serie la composizione della polvere normale, di cui tenemmo discorso finora, riducendo le composizioni stesse ad avere per termine costante il nitro =100, affinchè meglio si scorgano le variazioni, alle quali vanno soggette in accrescimento od in diminuzione le proporzioni degli altri componenti.

La polvere normale composta in 100 parti da

Nitro	74,8
Carbonio	13,3
Solfo	11,9
	100,0

si comporrà (fatta =100 la quantità del nitro) da

Nitro	100,00
Carbonio	17,78
Solfo	15,90
	133,68

Le composizioni delle altre polveri si rappresentano coi numeri seguenti:

STATI	Nitro	Carbone	Solfo	In 100 parti Nitro	Carbone	Solfo
Francia . . . . / Prussia . . . . / America (Stati-Uniti)	100	16,6	16,6	75,00	12,50	12,50
Inghilterra	100	20,0	13,5	75,00	15,00	10,00
Russia	100	18,4	17,1	73,78	13,59	12,63
Austria	100	15,1	16,5	76,00	11,50	12,50
Spagna	100	14,1	16,8	76,47	10,78	12,75
Svizzera (Berna)	100	18,4	13,2	76,00	14,00	10,00
Olanda	100	22,9	20,0	70,00	16,00	14,00
Svezia	100	21,5	12,0	75,00	16,00	9,00
Cina	100	19,2	13,2	75,00	14,40	9,99
Prussia (polvere da guerra)	100	18,0	15,3	75,00	13,50	11,50
Francia (di Champy)	100	18,7	6,6	80,00	15,00	5,00
» (di Bouchet da caccia) . .	100	16,5	11,7	78,00	12,88	9,12
Inghilterra (Dartford)	100	15,7	9,8	79,70	12,48	7,82
Austria (da bersaglio)	100	23,6	22,2	72,00	17,00	16,00
Piemonte (da caccia)	100	18,2	11,7	77,00	14,00	9,00
» (da guerra)	100	16,6	16,6	75,00	12,50	12,50

Queste composizioni, più o meno lontane dalla prima che adducemmo siccome normale, non ci rappresentano, a vero dire, relazioni di corpi chimicamente puri: infatti, se si esamina il carbone che s'impiega nella fabbricazione della polvere da guerra, vi si rinvengono 1° ceneri, le quali possono ascendere in media a 5 % del peso del carbone; 2° idrogeno ed ossigeno, che non si scacciano dal carbone che per una calcinazione molto più innoltrata di quella a cui, come vedremo, si sottopone il legno quando se ne prepara il carbone per la fabbricazione della polvere.

La presenza di questi elementi è costante, ma la proporzione loro deve necessariamente variare, secondo la maniera con cui si conduce la carbonizzazione, e secondo che essa si spinge a termine più o meno innoltrato. Dalle ricerche analitiche del sig. Ebelmen si potrebbe dedurre, che il carbone vegetale seccato a +140° o +150° contiene ancora in 100 parti, ossigeno 6,43, idrogeno 2,83. Ora, poichè 6,43 di ossigeno esigono 0,80 d'idrogeno per convertirsi in acqua, ne consegue che il carbone conterrebbe ancora 2,03 d'idrogeno. Questo elemento si deve combinare coll'ossigeno del nitrato di potassa nell'atto della combustione della polvere, e generare vapore d'acqua, il quale vapore, all'alta temperatura a cui si produce, prenderebbe parte attiva nell'utile effetto della polvere. Se questi numeri fossero costanti, sarebbe cosa facilissima il pervenire a determinare la proporzione esatta di carbone che deve unirsi al nitro ed al solfo, e così si troverebbe che le migliori polveri si otterrebbero colla mescolanza di

Nitro	73,88
Carbone	14,78
Solfo	11,34
	100,00

§ 1333. — Abbiamo veduto come la polvere da fuoco composta normalmente debba tutta convertirsi in prodotti gasosi, acido carbonico cioè ed azoto, e in monosolfuro di potassio, capace d'evaporarsi nell'atto dello sparo. La pratica non viene mai a confermare questa deduzione teorica. Così Chevreuil trovò che i gas generati dallo scoppio della polvere contenevano in 100 parti in volume:

Acido carbonico	45,41
Azoto	37,53
Gas nitroso	8,10
Acido solfidrico	0,59
Idrogeno carbonato	3,50
Ossido di carbonio	4,87
	100,00

Gay-Lussac trovò nei gas medesimi

Acido carbonico	53
Azoto	42
Ossido di carbonio	5
	100

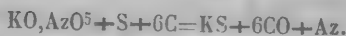
La proporzione dei componenti variata vuoi a caso, vuoi a disegno, e le impurità del carbonio spiegano la generazione dei prodotti anormali.

Merita speciale attenzione la formazione dell'ossido di carbonio. Questo gas si produce ogni qual volta essendo normale la proporzione tra il nitro ed il solfo, il carbonio eccede la voluta misura. Tale sarebbe, ad esempio, una polvere in cui si trovassero con 75 parti di nitro ed 11,9 di solfo 15 parti di carbone. Evidentemente nella combustione di cotesta polvere, ridottosi il potassio a solfuro di potassio, troverannosi di fronte l'ossigeno del nitrato di potassa (6 equiv.) ed il carbonio (più che 3 eq.), onde insieme ad acido carbonico si dovrà ottenere ancora ossido di carbonio, tale essendo il risultamento della reazione del carbonio sull'acido carbonico ad alta temperatura.

Possiamo ad arte fabbricare una polvere in cui tutto il carbonio si converta (teoricamente) in ossido di carbonio; essa si comporrà da

Nitro . . .	1 eq. =	1264	°/₀ 66,33
Solfo . . .	1 eq. =	200	10,45
Carbonio . .	6 eq. =	450	23,22
		1914	100,00

In questo caso la reazione si esprimerebbe dalla seguente equazione:



$$KO,AzO^5+S+6C=KS+6CO+Az.$$

Tutte le polveri nelle quali la quantità di carbonio supererà quella indicata da 3 eq. per 1 eq. di solfo ed 1 di nitro, daranno una più o men ragguardevole proporzione d'ossido di carbonio. Tali polveri potranno ancora essere gagliarde, purchè la proporzione dell'ossido di carbonio si ristringa entro limiti angusti.

Dicemmo che la produzione del monosolfuro di potassio è condizione che si richiede nella polvere da fuoco. Se la quantità del solfo eccede la misura di 1 eq. per 1 eq. di nitro, accadrà che a vece di monosolfuro si generi bisolfuro di potassio od un misto di quello e di questo. Polveri di questa fatta sono, come dicesi, *fredde* e dotate di poca energia: di più l'eccedenza dello solfo tornerà dannosa all'arma in cui essa si brucia.

La presenza inoltre del solfo in eccesso farà sì che una parte dell'ossigeno del nitro si impieghi ad ossidar questo con produzione d'acido solforoso, e così si privi il carbonio dell'ossigeno necessario per convertirsi in acido carbonico.

La deficienza di solfo nella polvere da fuoco avrebbe per effetto che non tutta riducendosi la potassa, una parte di questa si cangiasse in carbonato; inoltre, mancando l'ossigeno necessario alla conversione di tutto il carbonio in acido carbonico, si avrebbe una parte di questo mutata in ossido di carbonio.

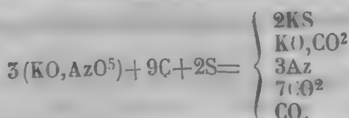
Così accadrebbe in una polvere la quale si componesse, ad esempio, di

3 eq. di nitrato di potassa
9 eq. di carbonio e
2 eq. di solfo.

Composizione che corrisponderebbe a

Nitro	100
Solfo	10,53
Carbonio	17,80

La sua reazione si esprimerebbe dall'equazione



$$3(KO,AzO^5)+9C+2S=\begin{cases}2KS\\KO,CO^2\\3Az\\7CO^2\\CO.\end{cases}$$

Una cosiffatta polvere darebbe ancora una forza assai ragguardevole, atteso che piccola è la proporzione del carbonio cangiato in ossido di carbonio : essa lascierebbe nell'arma un residuo più considerevole che quello della polvere normale, in virtù della formazione del carbonato di potassa : residuo tuttavia deliquescente, facile perciò ad esportarsi colle lavature.

Un effetto diverso dal precedente si otterrà quando, giusta essendo la proporzione del solfo, venga scemata quella del carbonio. In questo caso dei 6 eq. di ossigeno che sono somministrati dal nitro una parte sola si impiegherà a bruciare compiutamente il carbonio ed a convertirlo in acido carbonico: una parte poi rimarrà superstite, ed unendosi a parte del solfo, lo convertirà in acido solforico, il quale si combinerà con una parte della potassa non ridotta; onde nascerà solfato di potassa.

Tale sarebbe il caso in cui, ad esempio, si facesse miscuglio di

2 eq. di nitrato di potassa
2 eq. di solfo e
4 eq. di carbonio.

La polvere avrebbe questa composizione :

Nitro	2 eq. =	2528 in 100 parti	78,31
Solfo	2 eq. =	400	12,39
Carbonio	4 eq. =	300	9,30
		3228	100,00

In questa miscela mancheranno 2 eq. di carbonio per eguagliare la composizione della polvere normale. 1 eq. di potassio si troverà convertito in solfuro, ma 1 eq. di solfo si cangerà in acido solforico e genererà solfato di potassa, siccome appare nella seguente equazione:



$$2KO,AzO^5+4C+2S=KS+KO,SO^3+4CO^2+2Az.$$

Egli si comprende facilmente 1° che nella combustione di questa

polvere si rendono inerti nella produzione della forza esplosiva 4 eq. d'ossigeno su 12 che se ne contengono nei due equivalenti di nitrato di potassa, equivalenti di ossigeno, i quali, quando si trovassero presenti ancora 2 eq. di carbonio, si impiegherebbero nella produzione di acido carbonico; 2° che una parte della potassa convertita in solfato trovasi compiutamente fissa, incapace perciò d'essere trascinata insieme coi prodotti gasosi allo stato vaporoso fuori dell'arma. L'esperienza ha infatti dimostrato che quando si fanno parecchi spari successivi con una polvere così composta, entro armi specialmente di piccol calibro, dopo pochi colpi l'arma riesce cosiffattamente imbrattata, che difficile riesce l'ulteriormente servirsene. A togliere la crosta che si forma nell'interno dell'arma, non deliquescente, e pochissimo solubile nell'acqua fredda, si dura molta fatica. Questa osservazione è di grande momento, specialmente per la polvere destinata alle armi portatili da guerra.

Da quanto abbiamo detto si può facilmente argomentare ciò che avverrà quando dei 3 componenti della polvere da guerra si trovi il nitro eccedente il bisogno, ed in giusta misura il carbone ed il solfo. Ella è cosa chiara che in cotesta polvere abbonderà l'ossigeno, ed eccederà quel tanto che si richiede per convertire in acido carbonico il carbonio. Una parte della potassa rimarrà inalterata, e si combinerà coll'acido carbonico formando carbonato di potassa; un'altra parte si combinerà con acido solforico generato dall'ossidazione del solfo, onde il residuo, insieme a solfuro di potassio, presenterà pure solfato e carbonato di potassa. Si avrà pertanto in questa polvere ancora una parte dell'ossigeno inerte nella produzione della forza impellente, ed inoltre incrostazione dell'arma, forse meno incomoda di quella che risulta da puro solfato di potassa, perchè la presenza del carbonato di potassa la rende deliquescente, facile perciò ad esportarsi colle lavature.

§ 1334. — La buona riuscita della fabbricazione della polvere dipende non solo dalla proporzione dei suoi componenti, ma altresì, e grandemente, dalla buona scelta di questi; diciamo alcune parole intorno a questo particolare.

Nitrato di potassa. — Condizione essenziale è la purezza di questo corpo: il nitro greggio, e quello che fu malamente raffinato, non potrebbero servire all'uopo.

Nuociono specialmente i cloruri, i quali sono incapaci di concor-

rere alla produzione dei fenomeni nei quali consiste lo scoppio della polvere.

Rammentiamo che al presente per lo più il nitrato di potassa proviene dalla scomposizione del nitrato di soda operata col mezzo del cloruro di potassio, o del carbonato di potassa: preparato in quest'ultima maniera, esso è talvolta alcalino. Badisi pure che il nitrato di potassa contenente residui di nitrato di soda è deliquescente, qualità che lo rende affatto inetto alla fabbricazione di cui discorriamo. Usasi sempre per preparar polvere il nitro raffinato in minuti cristallini (farina), il quale non deve contenere più di 2 o 3 mill. di cloruri.

Solfo. — Sciegliesi per fabbricar polvere il solfo raffinato; dicemmo a suo tempo come si ottenga questo prodotto (§ 198). Meglio dei fiori di solfo (i quali hanno spesso reazione acida, e dovrebbero almeno assoggettarsi a lavature) serve il solfo in canna.

Il carbone che si destina alla preparazione della polvere merita riguardo speciale. Richiedesi in esso facilità di combustione, e vuolsi pure che esso contenga la minor possibile proporzione di ceneri, perciò di carbonato di potassa, sale deliquescente, e che comunicherebbe questa proprietà anche alla polvere.

I carboni compatti, quali son quelli che soffersero una forte calcinazione (1), i carboni densi quali si ottengono dai legni di grande densità, i carboni provenienti da materie vegetali fusibili, siccome sono i carboni delle gomme dello zucchero, ed i carboni provenienti da sostanze azotate (colla, tessuti animali, ecc.) non potrebbero servire alla preparazione della polvere. Scelgonsi i carboni provenienti da vegetali di poca densità, i quali perciò riescono leggeri e porosi. È mestieri che i legni che si carbonizzano siano dapprima decorticati (2). Ottimi, ma troppo costosi sarebbero i carboni provenienti dalla fibra vegetale pressochè pura del lino e della canapa. Per lo

(1) Abbiamo a suo tempo avvertito che il carbone vegetale fortemente calcinato diventa buon conduttore del calore e perciò di difficile combustione (§ 73).

(2) La corteccia degli alberi è la parte loro che più è ricca di materiali salini, ed inoltre di materie gommose, resinose, estrattive, albuminoidi, le quali danno un carbone lucente, non pronto alla combustione. Sarebbe pure util cosa l'abbandonare per qualche tempo i rami decorticati alla pioggia, perchè se ne esportasse buona parte delle materie solubili nell'acqua.

più si adopera il carbone preparato con legno di ontano, di salcio, di pioppo, di tiglio, di avellana. In Francia si adoprano rami di alno nero (*Bourdaine, Rhamnus frangula*) dell'età di 5 o 6 anni al più; si scelgono quelli che non hanno più di 15 o 30 millimetri di diametro, e tolta loro la scorza, si sottopongono alla carbonizzazione. Dei metodi che per tale operazione si possono seguire diremo a suo tempo (1). Per ora ci basterà osservare che, secondo gli usi ai quali si destina la polvere, la carbonizzazione si spinge a grado più o meno inoltrato. Talvolta si scacciano dal carbone tutti i prodotti volatili, ed ottiensi allora il *carbone nero*, tal' altra per l'incontro si arresta la carbonizzazione a tal punto che il carbone riesca di colore bruniccio; questo prodotto contiene ancora ossigeno ed idrogeno, e solo da 70 a 72 di carbonio: 100 parti di legno secco danno 40 parti di carbone bruno (*charbon roux*), il cui colore si distingue specialmente quando si riduce in polvere colla triturazione. L'esperienza ha dimostrato che i carboni bruni forniscono polvere da fuoco molto più gagliarda e pronta che quella che si prepara col carbone nero, e talvolta anche dannosa alle armi (*poudre brisante*) (2). L'uso del carbone bruno è in generale limitato alla fabbricazione delle polveri da caccia, nelle quali si richiede prontezza d'accensione e forza impellente grande quanto si può.

È da avvertire che i carboni bruni si mostrano spesso dotati di proprietà piroforica, specialmente se ridotti in polvere ed ammucchiati in quantità alquanto notevole, talchè spesso essi si accendono spontaneamente; che inoltre essi assorbono avidamente l'umido atmosferico; che perciò essi debbono conservarsi in vasi chiusi (3).

(1) Nel IV volume, quando parleremo della fabbricazione del carbone vegetale.

(2) La vivacità ed energia dello scoppio delle polveri preparate con carbone bruno, viene attribuita da taluno alla presenza d'una porzione d'idrogeno, il quale si combina rapidamente coll'ossigeno del nitro, e genera acqua vaporosa, la cui tensione riesce grandissima. Pare tuttavia che concorra a produrre il fenomeno accennato la porosità del carbone stesso, la quale si accresca dal combinarsi nell'atto dello scoppio parte dell'idrogeno con l'ossigeno che si contiene ancora nel carbone, onde generasi acqua, che, sprigionandosi, lascia la massa carbonosa più porosa e più disposta a combinarsi con l'ossigeno che gli fornisce il nitro (v. *Teoria chimica delle polveri a fuoco* per C. Sobrero. Torino 1852).

(3) Un buon carbone è di colore bruno con vene chiare, liscio; mostra fessure trasversali, nissuna longitudinale; fregandolo o polverizzandolo prende aspetto ve-

L'influenza che il carbone esercita sopra la qualità della polvere, per la sua porosità, per la sua più o meno grande combustibilità, venne posta in evidenza da Proust per via di sperienze, delle quali riferiamo qui i risultamenti.

Un misto di 72 grani di nitro con

12 grani di carbone di	brucia in	lascia un residuo di grani
Fusti di canapa . . .	10 secondi	12
Vite	12	20
Fusti di ceci	13	21
Pino	17	30
Alno nero (*bourdaine*) .	20	41
Evonimo europeo . . .	21	27
Avellana	23	30
Castagno	26	36
Noce	29	33
Coke	50	43
Carbone di zucchero . .	70	48

§ **1335.** — La parte meccanica della fabbricazione della polvere da fuoco consiste nel triturare sottilmente ed impastare insieme i materiali, nitro, carbone e solfo, e quindi granulare la pasta ottenuta. Saremo brevi nella descrizione di queste operazioni.

Il solfo raffinato in canna si tritura entro botti cilindriche di legno (fig. 307 e 308), la cui interna superficie porta 12 creste longitudinali (la lunghezza delle botti è di metri 1,10, il diametro 1,15), sostenute da un asse *oo'* che le attraversa, e che si appoggia mobilmente sopra cuscinetti: esse possono ricevere un movimento di rotazione. Una porta *abcd*, munita di maniglie *mm'*, può togliersi e riporsi a volontà, ed aprire o chiudere una corrispondente apertura, per la quale s'introduce nella botte la materia da polverizzarsi. Cia-

lutato; brucia con fiamma azzurra; si discioglie in massima parte nella potassa caustica. I rami carbonizzati in tal modo sono ancora alquanto flessibili.

Nella polveriera di Lebouché la carbonizzazione dura per la polvere da caccia 12 ore, per quella più comune da 8 a 9 ore. Il prodotto carbone ascende a 35 o 40 % del legno impiegato.

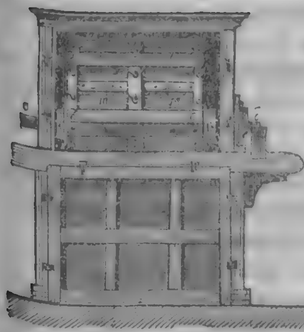


Fig. 307

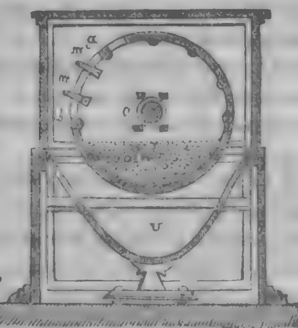


Fig. 308

scuna botte riceve da 30 a 40 chil. di solfo: con esso s'introducono pure numerose sfere di bronzo (dette *gobilles* dai Francesi), che hanno da 5 ad 8 millimetri di diametro: il peso totale di queste ascende a 150 chilogrammi. Fatta la carica e chiusa la porta si pongono in rotazione le botti; la velocità di queste dev'essere tale che le sfere di bronzo sollevate ad una certa altezza, trovinsi poi prive di sostegno, e cadano quindi sulla materia sottoposta. A ciò si soddisfa facendo fare alle botti trenta giri per ciascun minuto: la triturazione dura dodici ore. Allo spirare di questo tempo si toglie la porta *abcd*, ad essa si sostituisce una specie di setaccio *abcd* (fig. 309), che si fissa agli orli dell'apertura, a cui esso si adatta esattamente: allora si fa girare per cinque o sei volte la botte intorno al suo asse, ed il solfo polverizzato passa attraverso alla tela, mentre questa rattiene le sfere di bronzo. Il solfo è ricevuto entro un truogolo *u* (fig. 308), il quale sostenuto sopra rotelle, può con facilità introdursi ed estrarsi dalla cassa di legno, su cui, come si scorge dalle figure 307 e 308, ogni botte è collocata. Il solfo in tal maniera triturato non è ancora bastantemente sottile per la preparazione della polvere, ed è mestieri setacciarlo, il che si fa in un buratto, la cui costruzione è quella appunto dei buratti che servono a setacciare la farina di frumento: con questo strumento si separano dalla polvere di solfo più sottile non solo la polvere più grossolana, ma altresì le

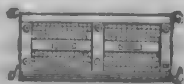


Fig. 309

piccole pietruzze che potrebbero essere cagione di danni nella preparazione della polvere.

La miscela delle proporzioni dovute di solfo, nitro e carbone si fa con metodi diversi, dei quali i principali prendono il nome degli strumenti che all'uopo si adoprano, e diconsi *procedimento delle peste* e *procedimento delle macine*.

§ **1336. — Procedimento delle Peste** (*procédé des pilons*). — Consiste nel triturare gl'ingredienti componenti la polvere entro mortai con pestelli. La fig. 310 rappresenta la disposizione dell'apparecchio; la fig. 311 mostra la forma dei pestelli, i quali sono formati da travicelli di legno *pp*, lunghi metri 2,50, aventi metri 0,10 di lato, portanti alla loro parte inferiore una testa piriforme di bronzo *a*; il peso totale dei travicelli armati di testa è di chilogr. 40, disposti questi verticalmente, e paralleli gli uni agli altri (fig. 312), sono ricevuti pel loro estremo inferiore entro altrettanti incavi scolpiti in una grossa trave di legno, e facenti ufficio di mortai. Osservisi che il fondo di questi è formato da un pezzo di legno z incastratovi in un intaglio appositamente praticato, e presentante la direzione delle sue fibre nel verso dell'asse dei mortai (1). Ogni asta è munita di un arpioncello *m*, contro cui viene ad urtare, dal basso in alto, uno dei molti denti *ccc* onde è munito un albero orizzontale O A B che è messo in movimento da un complesso di ruote dentate mosse dalla forza dell'acqua, od altra.

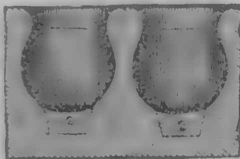


Fig. 310

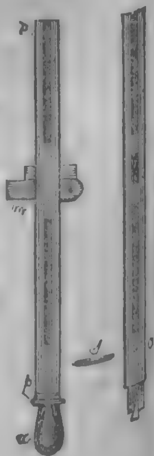


Fig. 311

Pertanto, posto in rotazione l'albero A O B, i pestelli s'innalzeranno

(1) La forma della cavità del mortaio, quale è rappresentata dalla figura, è quella che meglio si presta ad una triturazione uniforme di tutta la massa, la quale compressa dal pestello in sul fondo, risale tutto all'ingiro sulle pareti, poi spinta dalla stessa curvatura di queste ricade sul fondo, per essere nuovamente battuta.

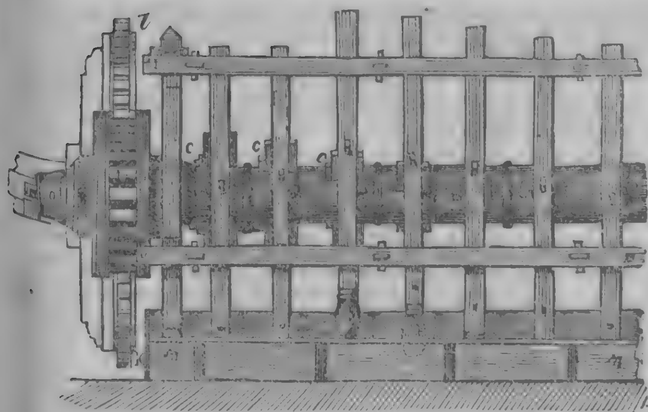


fig. 312

sollevati dai denti *ccc*, e poscia ricadranno liberi nei sottoposti incavi. Ogni pestello è attraversato, poco sopra la testa metallica, da un foro *o* (fig. 311), in cui si può conficcare nn piccolo piuolo *s*, il che si fa quando il pestello essendo sollevato, talchè il foro *o* passi oltre il travicello *u u'* (fig. 312), si vuole impedire che esso ricada.

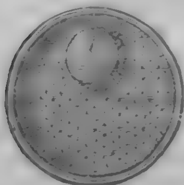
Le inserzioni dei denti sull'albero O A B non sono sulla medesima linea retta, ma su d'una curva spirale, perciò i movimenti dei pestelli sono successivi, e mentre l'uno è al sommo del suo viaggio ascendente, il vicino vi è giunto solo a metà, mentre un altro è sul momento di cader libero nel mortaio.

La carica di ciascun mortaio per ogni operazione è di 10 chilog. Per la polvere da guerra (che si compone di nitro 75, carbone 12,5, solfo 12,5) si pesano chilog. 1,250 di carbone, e questi s'introducono in pezzi in uno dei mortai, e vi si aggiunge 1 litro d'acqua: ponsi allora in movimento il pestello e si lascia che lavori 30 minuti.

Arrestato a questo punto il lavoro nel modo già sopradescritto, si introducono nel medesimo mortaio chilog. 1,250 di solfo e 7,500 di nitro: si rimescolano le materie colla mano, vi si aggiunge ancora $^1/_2$ litro d'acqua, e si ricomincia il lavoro del pestello.

Quando la temperatura esterna è alquanto elevata, torna spesso necessario versar nel mortaio nuova acqua. Dopo mezz'ora di pestatura

si arresta il movimento, togliesi la materia con una specie di raschiatoio di rame, e si pone in disparte in una cassetta di legno: resta così vuoto il mortaio, che supponiamo il primo d'una serie di cinque; in esso si porta la materia che si estrae dal secondo mortaio, il quale riceve a sua volta la materia che si contiene nel terzo, e così nel quinto mortaio si porta la materia temporariamente depositata nella cassetta. Così ricaricati i mortai si ricomincia il lavoro dei pestelli che si continua per un'ora: al termine di questa si passa ad un secondo cambio di cariche, e così si progredisce finchè la medesima carica si sia pestata due volte nei cinque mortai successivi. Se la materia apparisce troppo asciutta la s'inumidisce con acqua. Dopo l'ultimo cambio di cariche, fannosi lavorare i pestelli per due ore. La durata della triturazione totale è di quattordici ore: il numero dei colpi 30 mila: l'esperienza ha dimostrato essere questo numero necessario affinchè la polvere prenda la compacità conveniente (1).


Fig. 313

La massa così preparata è ora sottoposta alla granulazione. Questa operazione si fa costringendo la pasta a rompersi in frantumi minuti od in polvere a grani di grossezza determinata secondo gli usi ai quali la polvere si destina. Perciò si adoprano setacci di pelle traforati a modo di crivelli (fig. 313), i fori sono di varia grandezza, cioè da 5 a 10 millim. di diametro per le polveri più grosse (2); per la polvere da cannone i fori hanno 4 millim. di diametro, di 2 millim. per la polvere da moschetto e da caccia.

Il setaccio si colloca orizzontalmente sopra una madia simile a quelle nelle quali si mondano le farine, sostenuto da un travicello che attraversa la madia, e su cui esso si può muovere in va e vieni. Sul setaccio si pone la pasta della polvere e con essa un disco di legno duro *t*, il quale ha 21 cent. di diametro, 55 millim. di spessezza nel

(1) Una conveniente densità e compacità, è condizione che molto conferisce alla buona qualità della polvere. Perciò in alcune polveriere usasi dopo il lavoro delle peste comprimere ed addensare la pasta, costringendola a passare attraverso a cilindri giranti gli uni sugli altri a modo de' laminatoi. Inoltre si comprime la pasta dalla polvere col mezzo d'un torchio idraulico.

(2) Il setaccio che porta fori così ampi vien detto dai Francesi *guillaume*.

suo mezzo e 45 millim. alla circonferenza. Questo, spinto dal movimento impresso al setaccio, muovesi tutto in giro entro il medesimo, e comprimendo la pasta e rompendone i pezzi più grossi, li costringe a passare pei fori. La polvere così granulata si raccoglie nella madia sottoposta. Ella è cosa chiara che il prodotto di questa operazione è un miscuglio di grani aventi le dimensioni volute, d'altri più piccoli, e di polviscolo detto *polverino*.

Per separare i grani di grossezza diversa adopransi i medesimi setacci senza tuttavia l'addizione del disco che servì alla granulazione, ed un setaccio a fori più stretti serve a separare la polvere più minuta dal polverino. Questo, che è costituito da grani troppo tenui, si riporta nelle peste e si rimpasta.

§ 1337. — **Procedimento delle macine.** — Si triturano il solfo ed il carbone entro botti giranti, munite di sfere metalliche (§ 1335). Perciò si comincia dall'introdurre in una botte il carbone, e dopo un numero conveniente d'ore di triturazione vi si aggiunge il solfo, e si prosegue il lavoro. Il miscuglio binario di questi corpi riesce così una polvere impalpabile ed omogenea. Si porta questa in un'altra botte analoga alla precedente, in cui s'introduce la proporzione conveniente di nitro; qui la triturazione e la mescolanza si continuano. Il miscuglio estratto da questa seconda botte s'inumidisce con acqua in proporzione conveniente per farne una pasta (per 50 chilog. di miscuglio 1 litro d'acqua: alquanto più di un litro, talvolta 2 in estate). Questa si porta sotto le macine.

Il meccanismo di queste è rappresentato dalla figura 314. In essa si scorgono due macine verticali M M′ di ferraccio, pesanti 5500 chil. Il loro diametro è di metri 1,50, la loro spessezza, alla circonferenza, è di metri 0,50. Esse sono collocate sovra una *piattaforma* A B orizzontale, il cui diametro è di 2 metri. C D C′ è un asse orizzontale che attraversa le due macine, ed intorno a cui queste si aggirano. È quest'asse strettamente collegato coll'asse verticale E F, il quale, attraversando la piattaforma A B, viene a connettersi, col mezzo d'una ruota dentata orizzontale, ad una ruota verticale di cui è munito l'asse orizzontale K L, da cui perciò le macine ricevono movimento. L'asse C D C′ e le macine M M′, sono tenute in sesto da un telaio in legno G H I H′G′; *s s* sono due raschiatoi di legno armati di lastrella di rame, i quali, sostenuti da due braccia di ferro *t t′*, seguono le macine e riconducono sott'esse la materia che, troppo stendendosi

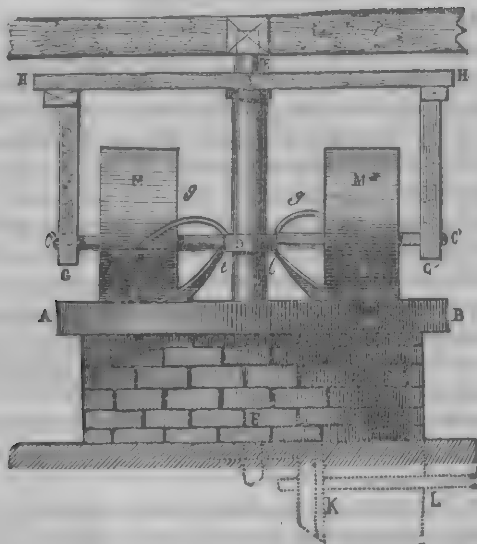


fig. 314

verso gli orli della piattaforma, si troverebbe sottratta alla compressione. Ogni macina poi è fornita di un altro raschiatoio *g g* che ne distacca quel tanto di materia che essa talvolta con sè trascina.

Si pongono sulla piattaforma 50 chilogr. di pasta, stesa in istrato uniforme; poi si mette in moto il complesso delle due macine, delle quali la velocità dev'essere piccolissima in sul cominciare, e crescere poi fino a produrre otto giri in un minuto. Il movimento si continua durante un'ora: la materia si scalda, e si essicca: allora è mestieri umettarla con acqua, badando che l'imbevimento della pasta riesca uniforme. Questa si tritura ancora per un'ora; poi si arrestano le macine, si riconduce la pasta tutta sotto le medesime, alle quali si dà quindi movimento lentissimo, in guisa che esse impieghino da 8 a 10 minuti per compiere un giro intero: la lentezza del movimento è condizione necessaria perchè soggiornino le macine lungo tempo sulla medesima porzione di pasta, la comprimano fortemente con tutto il loro peso, e l'addensino. La pasta così compressa si distacca e si porta alla granulazione, la quale si può eseguire col mezzo dei

setacci, dei quali abbiamo già parlato, o con altri apparecchi, dei quali crediamo poter ommettere la descrizione, non differendo essenzialmente dai medesimi setacci granulatori (1).

§ **1338**. — Dopo la granulazione la polvere si sottopone all'essiccamento, con che se ne scaccia l'acqua interposta. Si secca la polvere nella stagione calda e serena, ai raggi del sole, stesa sopra una tela, in uno strato alto 3 o 4 millim. Le tele coperte di polvere sono collocate sopra tavole, e lungo una parete dell'edifizio che sia volta a meriggio, e tolga l'influenza dei venti del nord. Di quando in quando si smuove la polvere con un rastello, e si raduna in un mucchio solo per essere quindi nuovamente distesa sopra la tela in sottile strato. L'essiccazione procede più o meno rapida, secondo che l'aria è più o meno ricca di vapori: nell'estate essa è assai più pronta che in autunno ed in primavera.

L'essiccazione con calore artificiale si pratica sottoponendo la polvere ad una temperatura conveniente entro casse, nelle quali si fa circolare aria riscaldata.

§ **1339**. — La polvere che si destina per la caccia è ancora sottoposta ad una operazione che dicesi *lisciatura (lissage)*.

Questa si eseguisce entro una botte A B, simile a quelle che già furono descritte, e che servono alla triturazione dei componenti della polvere (figure 315 e 316). Essa è divisa in cinque compartimenti:

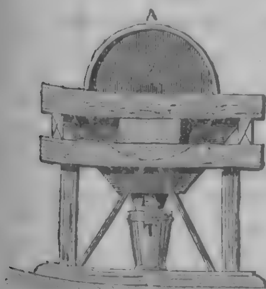


Fig. 315

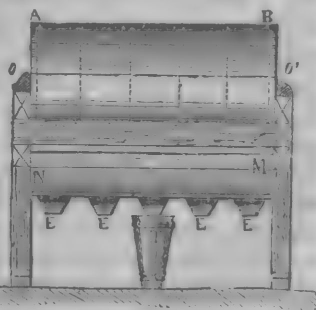


Fig. 316

(1) Vedi Regnault, *Cours de Chimie*, 1er vol., 2me partie, pag. 685; — Vergnaud, *Manuel complet de l'artificier poudrier et salpêtrier*. Paris 1852.

questi portano nell'interno creste longitudinali, e sono muniti ciascuno di una porta, per cui si praticano il caricamento e l'estrazione della polvere. Muovesi la botte intorno al suo asse $o o'$, sostenuto da due cuscinetti, dei quali è provveduta una cassa o madia M N: questa ha nel suo fondo altrettante tramoggie E E quanti sono i compartimenti della botte, le quali servono a condurre la polvere lisciata ed il polverino entro recipienti T nell'atto della vuotatura dei compartimenti. Ogni compartimento può ricevere 100 chilogr. di polvere granulata. Il movimento di rotazione dev'essere dapprima lento, durante 12 ore, poi più rapido: la durata dell'operazione è di 36 a 40 ore. La lisciatura dipende dal fregamento che soffrono i grani di polvere sia gli uni cogli altri, sia contro le pareti della botte e le creste loro trasversali. Questa operazione dona alla polvere un grado maggiore di densità, e la rende meno soggetta a sgranarsi pei trasporti. Una troppo prolungata lisciatura darebbe polvere troppo densa e lenta nel bruciarsi.

§ 1340. — **Procedimento bernese.** — Dobbiamo qui far menzione di un procedimento per la fabbricazione della polvere che vien detto di *Berna* od anche di *Champy* (1), col quale si ottiene una polvere a grani rotondi, detta appunto per ciò *polvere rotonda* (*poudre ronde*). In questo procedimento cominciasi dal ridurre in polvere sottilissima le proporzioni convenienti di carbone e di solfo, il che si fa entro botti, siccome già fu detto più sopra: la mistura polverizzata è mescolata alla necessaria proporzione di nitrato di potassa, e portata entro altra botte, in cui nuovamente si tritura affinchè la mescolanza riesca intima per quanto è possibile.

L'apparecchio granulatore è ancora una botte girante intorno al suo asse, in cui si può, col mezzo di un tubo portante sulla sua superficie una serie di fori capillari e che va unito ad una pompa premente, lanciare una minutissima pioggia d'acqua. S'introduce nella botte una conveniente quantità di polvere a grani piccoli, i quali debbono servire di centro a grani maggiori, e vi si bagnano con alquant'acqua, mentre la botte si move in giro perchè lo innaffiamento riesca uniforme: poi sui grani umettati si getta la mistura suddetta già sottilmente triturata; ogni grano prende per adesione sulla sua superficie

(1) Dal nome di un ufficiale d'artiglieria che l'introdusse e lo perfezionò in Francia.

una certa quantità della materia polverosa e se ne fa una crosta; una seconda spruzzatura inumidisce i grani già ingrossati, e li dispone a ricevere nuova addizione di materia per una operazione identica alla precedente ecc.

Si estraggono i grani dalla botte in cui si produssero, e si assortiscono, ossia si dividono in categorie secondo la grossezza loro, col mezzo di crivelli. I grani più fini servono di nocciolo o centro a grani maggiori, i quali vogliono essere preparati collo stesso procedimento.

La polvere così preparata si sottopone essa pure a lisciamento, il che si fa ancora entro una botte girante, in cui la polvere è agitata in guisa che i suoi grani si freghino gli uni contro gli altri. La polvere lisciata, è quindi seccata, come già fu detto.

Questo procedimento fornisce una polvere a grani rotondi, mentre gli altri, che furono precedentemente descritti, la danno angolosa, irregolare.

§ 1341. — La polvere da fuoco si distingue, secondo l'uso a cui si destina, in polvere da mina, da cannone, da guerra, da caccia.

Usasi la polvere da mina per rompere rocce, edifizii, per rovinare, nell'arte della guerra, bastioni, ponti ecc., per ridurre a frantumi grossi tronchi d'alberi ecc. L'esperienza ha dimostrato che la polvere che a tale uso si destina, dev'essere alquanto meno pronta allo scoppio, e dotata di minore elaterio che la polvere che debbe adoperarsi nelle armi da fuoco. Rinchiusa entro cavità, le cui pareti pesantissime ed inerti debbono smuoversi e sconquassarsi, opera essa con molto maggiore efficacia quando la forza espansiva dei gas che essa fornisce si eserciti gradatamente, talchè l'urto loro possa propagarsi alla massa totale delle materie resistenti che vogliensi smuovere.

Le proporzioni di nitro, carbone e solfo che s'impiegano nella fabbricazione di cotesta polvere, sono pertanto lontane assai da quella della polvere normale. Così in Francia si fabbrica la polvere da mina, in 100 parti, con

Nitro	62,00
Carbone	18,00
Solfo	20,00 (1)
	100,00

la polvere da mina piemontese si compone di

Nitro	66,67
Carbone	14,58
Solfo	18,75
	100,00

Queste polveri pertanto scarseggiano di nitro, abbondano di solfo e di carbone, per la qual cosa esse si mostrano fredde, generano ossido di carbonio, e lasciano un residuo fisso abbondante, in cui si debbono rinvenire solfuro di potassio con eccedenza di solfo, e solfato di potassa. Nella combustione di queste polveri una parte del carbone rimane per lo più inerte ed isolata, specialmente quando la combustione avvenga in piccole cariche, ed in contatto di corpi buoni conduttori del calore, nel qual caso insieme coll'ossido di carbonio si troverà pure acido carbonico.

Per comporre le polveri da mina scegliesi per lo più il carbone nero preparato a temperatura più elevata di quella a cui si prepara il carbone per la polvere da guerra e da caccia; vi si destinano pure i pezzi di carbone che non servirebbero alla preparazione di buona polvere da guerra e da caccia.

Per questa polvere non è mestieri che la triturazione ed il miscuglio dei componenti sia così perfetta come per le altre. Non è neppur mestieri che i grani abbiano una grande compacità: serve pertanto assai bene per la sua fabbricazione il metodo Bernese o di Champy. La polvere riesce a grani rotondi, del diametro di 4 mill. all'incirca. Si liscia e si secca questa polvere come quella da guerra e da caccia.

(1) Regnault, *Cours de Chimie*, 1er vol., 2me partie, pag. 671. — La composizione della polvere da mina francese trovasi da altri indicata come risultante da nitro 65, carbone 15, solfo 20 (vedi Thenard, *Traité de Chimie*; — C. Sobrero, *Memoria* sopracitata sulle polveri da fuoco.

§ 1342. — La polvere da cannone e quella delle armi di minor calibro (polvere da moschetto o da caccia) deve avere quella composizione e quella costituzione meccanica che si concilia colla massima energia d'impulsione (1): la differenza sta nella maggiore o minor grossezza dei grani.

1 gr. di polvere da cannone contiene

Grani 388

1 gr. di polvere da guerra pei fucili contiene

Grani 2023 (2)

Il carbone destinato alla preparazione della polvere da cannone potrà essere più calcinato, perciò meno combustibile ed alquanto più lento nel reagire che quello che si destina alla polvere da fucili da guerra e da caccia: la sua combustione si facilita nelle armi di grosso calibro per la massa della carica e l'elevazione di temperatura che si produce quando grande è la copia di polvere che arde, e poco l'influenza raffreddante delle pareti dell'arma.

La polvere da caccia dividesi in Francia in *fina*, *sopraffina* e *Reale*. Per la polvere da caccia richiedesi la maggiore energia possibile, la compiuta combustione col migliore impiego degli elementi che la compongono, affinchè la massa gasosa che se ne svolge sia nelle migliori condizioni di elasticità, e poco riesca il residuo fisso nell'arma. Le proporzioni pertanto del nitro, solfo e carbone dovranno essere quanto è possibile prossime a quelle che sono indicate dalla teoria. Giova in queste polveri adoprare carbone meno carbonizzato che quello che serve alla polvere da cannone (3).

(1) Una polvere la quale abbondi di solfo, quale è, ad esempio, quella da mina, sarebbe grandemente perniciosa nelle armi di grosso calibro, perciocchè essa lascierebbe nell'arma, dopo lo sparo, un miscuglio di solfuro di potassio e carbone, il quale si mostra facilmente piroforico, e può essere cagione dell'accensione d'una nuova carica nell'atto stesso in cui questa s'introduce nell'arma.

(2) Pelouze, *Traité de Chimie générale*, vol. 2d, pag. 337. — Diametro dei grani della polvere da cannone da 2mm,5 a 1mm,4; diametro della polvere da guerra pei fucili da 1mm,4 a 0m,6.

(3) Le polveri preparate con carbone bruno, sono talvolta siffattamente pronte alla combustione, che operano a modo di corpi fulminanti (*poudres brisantes*). Esse allora possono nuocere grandemente alle armi specialmente di piccol calibro. L'addensamento diminuisce il pericolo rendendole più tarde.

I grani della polvere da caccia saranno più piccoli che quelli della polvere da cannone e da guerra pei fucili. In Francia la polvere fina da caccia contiene in un gramma:

La fina	da 12880 a 14840	grani
La sopraffina . . .	» 27234 a 41400	»
La reale	» 48500 a 58550	»

Il diametro dei grani è:

Per la polvere	fina . . .	da 1mm a 0m,5
—	sopraffina . .	» 0mm,5 a 0m,25
—	reale . . .	» 0m,25

Coteste polveri non hanno diversità di composizione: esse si fanno col polverino della polvere da caccia ordinaria, che si rimpasta, e nuovamente si lavora: l'esperienza dimostrò che con questo ripetuto lavoro la polvere acquista in potenza.

§ 1343. — **Proprietà della polvere da fuoco.** — Il colore della polvere è sempre volgente al nero; questa tinta diventa bruniccia quando si adoperò carbone bruno: la differenza di tinta si manifesta poi maggiormente colla triturazione.

Una polvere ben preparata ha colore uniforme, non presenta macchie alla sua superficie, quand'anche si osservi con una lente. Macchie bianche si osservano talvolta formate alla superficie dei grani di polvere, per effiorescenza di nitro avvenuta durante l'essiccamento.

La polvere ben granulata, secca, lisciata, e privata di polviglio non macchia la mano, nè un foglio di carta su cui si faccia scorrere: essa deve scrosciare quando presone alquanto nella mano si comprime. I grani debbono essere duri e resistere alla compressione con cui si tenti di schiacciarli.

Un'esperienza facile ad eseguirsi, e da cui si rivela la buona qualità della polvere, consiste nel porne alquanto sopra un foglio di carta bianca e toccarla con un carbone acceso: la buona polvere (da guerra o da caccia) si accende tosto che è tocca: la combustione si comunica istantaneamente a tutta la sua massa, e si effettua con uno scoppio rapido, dopo cui non si rinviene residuo sulla carta, la quale resta inalterata.

Le polveri di non giusta proporzione di componenti lasciano un residuo in cui si può facilmente riconoscere ora il solfato di potassa

predominante, ora il carbonato. Quando sparasi un'arma da fuoco, se la polvere è di buona qualità non scorgesi lanciata fuori dell'arma insieme coi gas veruna materia solida incandescente: non così quando la polvere lascia residui solidi non volatili.

Qualità importante della polvere è la sua densità. Dal grado maggiore o minore di questa dipende la relazione in volume tra la carica e la massa gasosa che essa genera: perciò cercasi di dare densità alla pasta della polvere colla compressione prima della granulazione: i grani di polvere, inoltre, acquistano densità colla operazione del lisciamento (1). La densità della polvere è qualità la quale rende meno pronta la sua combustione, talchè, spinta a troppo alto grado, nuoce più che non giovi all'effetto istantaneo dell'esplosione. È adunque necessario tenere una giusta via di mezzo nell'addensamento. Debbesi distinguere la densità *apparente* dalla densità *reale* delle polveri. Quella si misura pesandone un volume determinato; perciò si versa la polvere in modo uniforme, con un imbuto, entro un recipiente cilindrico della capacità di 1 decimetro cubico, detto *gravimetro*, che si riempie esattamente, indi si pesa. In Francia dassi alla polvere da cannone la densità di 0,800, a quella da fucileria di 0,790, alla polvere da caccia si dà densità al gravimetro =0,900. La densità *reale*, quella cioè dei grani considerati separatamente, è assai maggiore. Ure, in quattro polveri diverse, trovò questa oscillante tra 1,793 e 1,800. La densità apparente di queste polveri era oscillante tra 0,99 ed 1,05, perciò in media eguale a quella dell'acqua. Le polveri da fucile e da caccia piemontesi hanno densità apparente presso a poco =0,9.

La grossezza dei grani influisce essa pure sulla prontezza della combustione della polvere. Se si appicca il fuoco ad una massa alquanto voluminosa di pasta di polvere non ancora granulata, e densa quale essa dev'essere per una buona polvere, osservasi che la combustione ne riesce lenta (*long-feu*): la medesima quantità di polvere granulata arde istantaneamente: la fiamma generata da uno dei grani

(1) Esperienze fatte alla polveriera di Lebouchet hanno dimostrato come la lisciatura accresca la densità della polvere. Così una polvere, la quale prima della lisciatura avea densità =0,840, dopo 4 ore di rotazione dei cilindri avea presa una densità =0,855, dopo 20 ore di 0,846, e dopo 42 ore di lisciamento avea acquistata densità =0,895.

prontamente passa per gl'interstizii che trovansi tra grano e grano della carica, e li spinge ad ardere contemporaneamente. Una estrema divisione della polvere osta pure alla prontezza della combustione: il polverino arde lentamente in confronto della polvere granulata.

La polvere da fuoco, come corpo poroso, e contenente un corpo eminentemente assorbente (il carbone), non può conservarsi in contatto coll'aria senza che ne prenda vapore acquoso. Le polveri fatte con carbone bruno sono più assorbenti che quelle che si fabbricano con carbone nero. Le polveri conservate entro magazzeni, tuttochè asciutti, assorbono tuttavia da 0,5 a 0,6 per 100 del loro peso di acqua igroscopica.

S'infiamma la polvere da fucile dal contatto di un carbone acceso, d'un corpo incandescente (un ferro arroventato, ad esempio) d'una scintilla che scocchi dall'acciarino, dallo scoppio della polvere fulminante (1). La combustione ha luogo per la pronta azione di elevata temperatura tanto nel vuoto quanto in contatto dell'aria, giacchè essa avviene per reazione dei corpi componenti la polvere stessa. Un filo di platino, fatto incandescente per mezzo d'una corrente galvanica, determina l'accensione alla polvere. Può pertanto l'elettricità servire a determinare l'esplosione delle mine nell'arte della guerra ecc. (2).

Una scintilla che scocchi da una macchina elettrica, a più forte ragione il fulmine, cagionano l'accensione della polvere. Quindi la necessità di munire le polveriere di parafulmini.

Scaldata la polvere gradatamente sopra una lastra metallica, od altra, non si accende tosto; il solfo si fonde e si evapora senza esplosione. Si può discacciare tutto il solfo dalla polvere purchè il calore si applichi con riguardo. Il residuo (misto di nitro e carbone), scaldato ulteriormente, deflagra.

La percussione di corpi duri può essa pure determinare lo scoppio della polvere. Di esplosioni avvenute per tal cagione si hanno esempi,

(1) La temperatura necessaria per produrre l'accensione della polvere è di $+300^\circ$ incirca.

(2) Secondo osservazioni di Hearder la polvere rinchiusa in uno spazio vuoto d'aria, tuttochè tocca da un filo di platino fatto incandescente per mezzo della corrente galvanica non esplode. Il solfo si volatilizza senza che abbia luogo accensione. Questa poi si determina immediatamente tostochè nello spazio vuoto penetra vuoi alquanta aria, vuoi anche alquanto gas azoto.

dei quali si cercò la spiegazione, supponendo che nella pasta della polvere si trovassero corpi duri, quali granelli di sabbia ecc. È tuttavia cosa provata da sperimenti diretti, che il cozzo di corpi duri può essere da sè solo causa d'accensione. La polvere involta entro cartoccino di carta, e violentemente percossa da un martello, si accende. L'accensione ha luogo facilmente pel cozzare del ferro col ferro, del ferro sull'ottone, dell'ottone sull'ottone; essa si avvera puranche quando il piombo urta col piombo o col legno. Meno facilmente si accende la polvere dall'urtare dell'ottone col bronzo, o dell'ottone o del bronzo col legno.

§ 1344. — **Saggio della polvere.** — Si esplora la forza di una polvere misurando gli effetti che si ottengono dall'esplosione di una quantità determinata della medesima. Per non entrare in particolari intorno a questo argomento, ci limiteremo a dire che due sono le esperienze, alle quali più comunemente si ricorre per giungere alla conoscenza della forza della polvere: la prima consiste nel bruciare una quantità determinata (gr. 92) di polvere in un mortaio da prova, in cui, alla carica, si sovrappone una sfera di bronzo pesante chil. 29,4. L'inclinazione del mortaio è di gradi 45: si giudica buona la polvere quando la sfera viene lanciata a 220 metri almeno di distanza. L'altro modo di sperimentare consiste nel misurare la quantità di movimento che s'imprime ad un pendulo (detto *pendulo balistico*), di un peso determinato, da una palla di peso conosciuto, lanciata da una quantità conosciuta di polvere, di cui si determina lo scoppio in una canna da fucile disposta essa pure in un apparecchio oscillante a modo di pendulo (*fucile-pendulo*). La forza impressa al pendulo balistico si misura dall'ampiezza delle oscillazioni che vi si determinano.

§ 1345. — **Analisi della polvere da fuoco.** — Le operazioni analitiche che s'istituiscono sulla polvere da fuoco, hanno per fine la determinazione esatta delle proporzioni di nitro, solfo e carbone che vi si contengono.

Per determinare la proporzione del nitrato di potassa non v'ha difficoltà, essendo esso il solo componente della polvere che sia solubile nell'acqua. Presa pertanto una quantità di polvere di alcuni grammi (10 gr.), si stempera in 7 volte il suo peso d'acqua distillata bollente; si filtra il liquido, e sul filtro si lava il residuo insolubile con nuova acqua distillata, calda: la soluzione e le acque di lavatura

si evaporano a secco, ed il residuo, che è di nitrato di potassa, si pesa. La differenza tra il peso di questo ed il peso della polvere impiegata, darà il peso collettivo del carbone e del solfo. Per controllo di questa prima determinazione si può raccogliere il residuo insolubile su d'un filtro pesato, poi pesar questo seccato insieme col residuo medesimo; la differenza tra la prima e la seconda pesata darà il peso collettivo del solfo e del carbone.

Per riconoscere la proporzione del solfo, Gay-Lussac propone di triturare una parte di polvere perfettamente secca, con un misto di 1 parte di carbonato di potassa, 1 parte di nitro e 4 parti di cloruro di sodio purissimo, e far deflagrare il miscuglio: l'addizione del cloruro di sodio ha per unico scopo quello di rendere più lenta la reazione del solfo e del carbone col nitro, ed impedire le proiezioni di materia. L'addizione del nitro è necessaria perchè l'ossidazione del carbonio e del solfo si faccia compiuta. La deflagrazione si fa entro crogiuolo di platino. Sciolta la massa salina ottenuta entro acqua distillata, saturasi la soluzione con acido nitrico o con acido cloridrico purissimi, poi nel liquido stesso s'instilla soluzione di cloruro di bario o di nitrato di barita, finchè più non si formi precipitato per nuova addizione di reagente. Filtrato il liquido, e raccolto il solfato di barita sul filtro, si lava questo, poi si secca, e si abbrucia in un crogiuolo di porcellana, e si pesa: il peso del solfato di barita indica quello del solfo (1). Se con altra determinazione si riconobbe già la proporzione del nitro, si potrà per differenza stabilire quanto di carbone si contenesse nella polvere.

Secondo Berzelius puossi procedere all'analisi della polvere nel modo seguente. Colla soluzione nell'acqua e colla evaporazione dei liquidi si riconosce la quantità di nitrato di potassa: per controllo si pesa il residuo (solfo e carbone sul filtro). Di questo residuo secco si stacca una certa quantità, che si pesa, e s'introduce entro un piccolo apparato (fig. 317) composto di due boccette di vetro A B. La prima A riceve la materia da analizzarsi: essa va unita per l'estremo C con un apparecchio da cui si estrica una corrente di gas idrogeno secco, il quale riempie le boccette, e liberamente si perde nell'atmosfera per l'estremo D dell'apparecchio. Il misto di solfo e carbone si scalda moderatamente nella boccetta A. Il solfo si evapora e viene

(1) 1455 di solfato di barita rappresentano 200 di solfo.

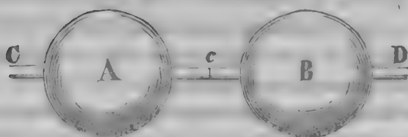


Fig. 317

a condensarsi nella boccetta B. Terminata la sublimazione si taglia il tubo che unisce le due boccette in c, e queste si pesano separatamente, vuotate quindi le medesime si ripesano: la differenza tra le due pesate indica per A la quantità di carbone, e per B la quantità di solfo.

Questo procedimento può dare indicazioni non precise: 1° perchè il carbone bruno perde dei suoi componenti pel riscaldamento; 2° perchè il carbone bruno, scaldato in contatto col solfo, genera acido solfidrico, che si disperde insieme coll'idrogeno eccedente; 3° perchè difficile puranche riesce l'evitare che si formi alquanto solfuro di carbonio.

Puossi determinare nel residuo della polvere che non si scioglie nell'acqua la proporzione del solfo al carbone, trattandone un peso determinato, con solfuro di carbonio (§ 248 e seg.), il quale con grande facilità scioglie il solfo, non alterando menomamente il carbone di qualunque natura esso sia. Il carbone raccolto su di un filtro vi si lava ancora con solfuro di carbonio, la cui eccedenza prontamente si evapora. Il peso del carbone e quello del nitro essendo conosciuti, si troverà per differenza il peso del solfo (1).

(1) L'uso del solfuro di carbonio potè considerarsi come troppo costoso nei tempi andati; ora il prezzo di questo prodotto è sceso assai basso, dacchè lo si fabbrica in apparecchi di grandissime dimensioni, e con molto risparmio di tempo e di lavoro. Abbiamo descritto a suo tempo i procedimenti e gli apparecchi coi quali si ottiene a buon prezzo questo prodotto. L'uso del solfuro di carbonio è comodo assai, perciocchè esso scioglie generalmente con grande facilità il solfo. Un solo caso può presentarsi in cui le indicazioni ottenute coll'impiego di questo sciogliente riescirebbero inesatte; quello cioè in cui si trovasse nella polvere il solfo in parte modificato molecolarmente, e reso insolubile nel solfuro di carbonio. È cosa osservata in questi ultimi tempi che il solfo è capace di parecchie modificazioni allotropiche, alle quali esso è condotto per vicende succedentisi di

Invece del solfuro di carbonio si può adoperare l'olio volatile di trementina, il quale, bollente, scioglie assai bene il solfo: il carbone residuo sul filtro si purgherà dal residuo olio volatile che lo imbeve con qualche lavatura con etere solforico.

Egualmente a separare il solfo dal carbone si potrà pure ricorrere ad una soluzione di solfito di soda, con cui si farà bollire il residuo ottenuto dalla polvere già lavata con acqua e privata di nitro. Il solfito di soda (NaO,SO^2) reagendo a caldo col solfo lo discioglie combinandovisi, e generando iposolfito di soda (NaO,S^2O^2).

Finalmente accenneremo ancora un metodo per via umida con cui si determina la quantità di solfo che si contiene nella polvere da fuoco.

Si prendono 10 gr., ad esempio, di polvere, si sciolgono in poca acqua a caldo, e vi si aggiunge acido nitrico: si porta il liquido alla bollizione, e vi si aggiunge a poco a poco alquanto clorato di potassa: si ossidano il carbone ed il solfo contemporaneamente: quello si cangia in acido carbonico, questo in acido solforico che rimane nel liquido, in cui lo si precipita con una soluzione di cloruro di bario. Dal peso del solfato di barita si deduce quello del solfo: in altra operazione si determinerà la proporzione del nitro secondo il procedimento già indicato: il carbone si determinerà per differenza.

In una analisi precisa della polvere sarà pure conveniente cercare quali siano i componenti del carbone, il quale, quando è bruno, oltre al carbonio, contiene pure idrogeno, ossigeno, poco azoto. Per eseguire questa operazione analitica si seguirà il metodo che si appropria all'analisi dei corpi organici, del quale diremo nella parte di questo Manuale che riguarda la *Chimica organica.*

diverse temperature, e per le quali esso cangia di proprietà, mostrandosi talvolta insolubile nel solfuro di carbonio. I fiori di solfo ben sovente non si sciolgono interamente in questo liquido. È da avvertirsi tuttavia che raramente, o non mai, si fabbrica la polvere con fiori di solfo.

Clorato di potassa.

§ **1346.** — Al § 438 e seguenti abbiamo descritta la preparazione del clorato di potassa e le sue proprietà. Il metodo col quale dicemmo prepararsi questo sale, e consistente nel far reagire il gas cloro con soluzione alquanto concentrata di potassa e di carbonato di potassa, tuttochè ancora presentemente seguìto, non è tuttavia economico quando si tratti di fabbricazione di questo preparato per uso delle arti. Infatti si rifletta che di 6 eq. di potassa, sui quali reagiscono 6 eq. di cloro, un solo diventa base del clorato di potassa, di cui si produce un solo equivalente (KO,ClO^5), mentre 5 eq. di potassa s'impiegano unicamente a fornire ossigeno onde si generi il clorato, e si mutano in 5 eq. di cloruro di potassio: la qual reazione si esprime dalla equazione



$$6KO+6Cl=5KCl+KO,ClO^5.$$

Oltracciò la poca solubilità del cloruro di potassio e del clorato di potassa, fa sì che difficile riesca ottenere quest'ultimo non imbrattato di cloruro di potassio, e tale che non richiegga operazioni ripetute di cristallizzazione per essere purificato quale il vorrebbe il commercio.

Agli accennati inconvenienti ovvia il procedimento che fu, ora fanno pochi anni, suggerito dal sig. Calvert (1).

Se si mescolano 5 eq. di calce viva ed 1 eq. di potassa caustica, e la miscela si diluisce in una piccola quantità d'acqua che si scalda a temperatura di +50°, poi in essa si fa passare una corrente di gas cloro, una reazione assai viva si produce in seno al liquido, per la quale la temperatura di questo si eleva fino a circa +90°: se si continua la corrente di cloro fino a che cessi l'assorbimento, che in principio è prontissimo, si ha per risultamento finale che tutta la calce si tròva convertita in *cloruro di calcio*, e che tutta la potassa si rinviene cangiata in clorato.

La reazione si esprime dalla seguente equazione:



$$5CaO+KO+6Cl=5CaCl+KO,ClO^5.$$

(1) V. *Technologiste*, t. XI, pag. 567.

Le esperienze di Calvert hanno dimostrato, che quanto è indicato dalla teoria, si avvera nella pratica quasi esattamente.

Secondo la formola allegata si esigono 1750 parti di calce e 589 di potassa, e debbono ottenersi 1532 di clorato di potassa. Perciò da gr. 100 di potassa caustica supposta anidra dovrebbero ottenersi gr. 259 di clorato; l'esperienza ha dato 220 di questo sale.

L'autore di questo procedimento osserva essere giovevole impiegare una quantità di calce corrispondente a 5 eq. $+\frac{1}{2}$. Le proporzioni pertanto saranno:

100 di potassa caustica supposta anidra
327 di calce viva.

Si scioglierà la potassa entro acqua in quantità tale da avere una soluzione, la cui densità sia 1,110: questa conterrà 102,33 di potassa caustica in 1000 parti. Alla soluzione si aggiungerà la proporzione indicata di calce ridotta in polvere, ed il miscuglio, introdotto in una bottiglia di Wolf, vi si scalderà gradatamente fino a $+50°$: poi vi si farà gorgogliare una rapida corrente di gas cloro. La temperatura del liquido ascenderà spontaneamente fino a $+90°$. Cessato l'assorbimento del cloro si filtrerà il liquido, e si evaporerà a secco: il residuo si scioglierà nell'acqua bollente, e la soluzione si abbandonerà al raffreddamento: il clorato di potassa si otterrà per cristallizzazione, separato dal cloruro di calcio, il quale rimarrà nella soluzione. I cristalli di clorato di potassa si avranno quasi puri in questa prima operazione; si laveranno tuttavia con acqua fredda, o, se pur vuolsi, si ridiscioglieranno, per farli cristallizzare una seconda volta, e ricuperarli così esenti affatto da cloruro di calcio.

Fuochi lavorati.

§ 1347. — Le poche cose che ci proponiamo di dire intorno a questo argomento, vengono naturalmente a far seguito a quanto dicemmo della polvere da fuoco, i cui componenti sono la base pressochè di tutte le preparazioni dei fuochi lavorati.

Le composizioni piriche dei fuochi lavorati debbono acconciarsi alla produzione di effetti di combustione, diversi assai da quelli che

si richieggono dalla polvere da fuoco: quindi è che, 1° Le proporzioni di nitro, solfo e carbone variano secondo lo scopo che si propone l'artefice; 2° a questi corpi altri ben sovente si aggiungono destinati ad impartire ai fuochi artifiziati o colore speciale, o modo di combustione particolare. In generale si può dire, che nei fuochi lavorati la combustione deve riuscire meno pronta di quella che si richiede dalla polvere da fuoco. Si ritarda la combustione della polvere con parecchi mezzi. Così se si trituri polvere da fuoco in polviscolo sottilissimo (polverino), poi questo si comprima fortemente, e si converta così in una massa alquanto coerente, si avrà una preparazione, la quale, accesa in un punto, arderà, ma lentamente, più o meno secondo il grado di compressione. Si dà pure lentezza alla combustione della polvere mescolandovi vuoi carbone, vuoi solfo in polvere: talvolta anche aggiungendovi sostanze estranee alla composizione della polvere stessa, quali sono le materie resinose o grasse, le polveri metalliche ecc.

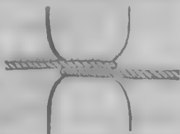
Le misture dei fuochi lavorati si racchiudono pressochè sempre entro cartocci (*cartouches*) cilindrici, dei quali un estremo è chiuso, l'altro è aperto, e serve sia a ricevere lo stoppino che accende la mistura, sia a dar uscita ai prodotti gasosi che provengono da questa.

Raramente si adoprano cartocci di lamiere metalliche.

Fannosi i cartocci di carta avvolgendo sopra un'asta cilindrica, di diametro variabile, un foglio di carta spesso, od un cartoncino sottile, il quale conformasi così in un cilindro cavo: si fissano i doppi di carta o cartoncino che si sovrappongono col mezzo di colla che ad essi si frappone: la spessezza delle pareti che si dà ai cartocci varia secondo lo scopo che l'artefice si propone di ottenere.

Tolta l'asta su cui si formò il cartoccio, si stringe, per lo più, con uno strangolamento l'uno dei suoi estremi, l'altro si lascia aperto per introdurvi la carica o composizione pirica.

Lo strangolamento del cartoccio si fa restringendone le pareti ancor umide col mezzo di una fune che sovra esse si avvolge e si trae fortemente (fig. 318): lo strangolamento si cinge con più giri di funicella, che solidamente si lega.


Fig. 318

Le composizioni piriche, delle quali si riempiscono i cartocci, sono varie secondo l'effetto

che se ne desidera: l'orifizio, da cui i gas debbono sprigionarsi, ora si lascia col suo naturale diametro, ora si restringe con uno strangolamento, che, rendendo angusta la via per cui i gas si sprigionano, accresce a questi efficacia nel produrre l'effetto loro, siccome avviene nei razzi volanti.

§ **1348. — Stoppini o micce.** — Per disporre i fuochi artifiziati ad essere accesi si muniscono di stoppini o micce di comunicazione, alle quali si appicca il fuoco, talchè, ardendo esse, comunichino l'accensione alle composizioni piriche dei cartocci ecc. Si fanno questi stoppini con fili di cotone, che s'imbevono e si ricoprono di una composizione più o meno pronta ad ardere, che si compone o di solo polverino (polvere ridotta a polviscolo), o di un miscuglio di polverino e solfo, che si bagna o con alcool debole, o con aceto, o con olio di trementina, talvolta anche con sola acqua, a cui si dà alquanta consistenza collo stemperarvi gomma arabica. Gli stoppini servono pure ad innescare i razzi ed altri cartocci carichi di fuochi lavorati.

Per fare questi stoppini unisconsi ordinariamente 6 ad 8 fili di cotone ben filato: così insieme essi formano un cordoncino del diametro di 2 millimetri incirca. Per 400 grammi di cotone si adoprano 6 chil. di polverino, 5 litri di spirito di vino e 75 grammi di gomma arabica. Lo stoppino si avvolge con cura sopra di sè a modo di breve matassa, che si colloca in fondo ad un catino, e sovr'esso si versa alquanto dello spirito di vino, in cui si sarà sciolta la gomma arabica, e vi si lascia finchè ne sia imbevuto compiutamente. In un altro catino si farà uno strato di 7 od 8 millimetri di polverino, che si convertirà in pasta con addizione d'alcool gommato, poi vi si stenderà il cotone svolgendolo con precauzione, ed adagiandovelo sopra regolarmente: si farà sopra questo primo strato di cotone un secondo strato di polverino che si bagnerà esso pure con spirito di vino gommato, e così si continuerà con strati alternativi, finchè tutto il cotone e tutto il polverino siano impiegati. Perchè il cotone s'imbeva meglio di polverino giova il comprimerlo leggermente contro la pasta su cui si adagia. Si lascia il tutto a sè per 3 o 4 ore, poi si toglie ad estrarre il cotone, il quale si fa passare pel collo d'un imbuto, il cui diametro interno sia quello che si vuol dare allo stoppino, il quale così si avvolge sopra un telaio, e quivi si spolverizza con polverino ben secco, e si abbandona all'essiccamento, all'ombra, all'aria libera in tempo estivo, od in un'aria secca durante l'inverno. Di questo stoppino così

preparato brucia un metro in 15 minuti secondi. Si può rendere più viva la combustione dello stoppino preparando la pasta con polverino 9 parti ed 1 parte di fulminato di mercurio (§ 1100); si rallenta la combustione facendo la pasta con polverino 8 parti e solfo 2 parti. Un metro di stoppino così preparato arde in 3 minuti. Meno lenta riesce una pasta di polverino 8,4, solfo 1,6. La gomma arabica, che è destinata a dar corpo e coerenza alla pasta, si adopera in proporzione di 15 o 16 grammi per ogni litro di liquido con cui si bagni il polverino. Adoprasi talvolta, a vece dello spirito di vino, l'aceto: la combustione dello stoppino riesce meno pronta.

Gli stoppini così preparati bruciano con fiamma non colorata. Talvolta nella composizione dei fuochi lavorati, l'artefice si propone di eseguire un disegno che presenti un fuoco a colore. In tal caso servono le seguenti composizioni:

	Verde	Azzurro	Rosso
Solfuro d'antimonio (1) . .	1 parti	2 parti	» parti
Limatura di rame	3 »	» »	» »
Solfo	48 »	45 »	45 »
Nitrato di stronziana (2) . .	» »	» »	7 »
Zinco in polvere (3) . . .	» »	5 »	» »
	—	—	—
	52	52	52

Si fonde il solfo a dolce calore, vi si uniscono gl'ingredienti diversi secondo il colore che s'intende ottenere, e nel miscuglio liquido si fa passare il cotone che se ne imbeve, e quindi si estrae, ed ancora essendo molle il solfo, lo s'insperge di polverino che vi si fa aderire. L'operazione del fondere il solfo con nitrato di stronziana vuol essere fatta con precauzione perchè non avvenga deflagrazione: è perciò necessario tener la temperatura che si dà al solfo, al giusto grado

(1) V. § 972.
(2) V. § 549.
(3) V. § 683. Lo zinco vuol essere polverizzato sottilmente, sia colla lima, sia colla triturazione: a tale operazione si presta questo metallo quando sia portato a temperatura di +205°.

che si richiede per la fusione. Si evita il pericolo facendo fondere solo $^2/_3$ del solfo, intrudendovi lo stoppino, poi coprendolo di polvere impalpabile degli altri ingredienti, che vi si applica sopra, e vi si fa aderire mentre il solfo è ancor molle; gli stoppini si coprono quindi di polverino.

§ **1349. — Lance a fuoco.** — Sono così chiamate certe cartucce riempiute di composizione combustibile, le quali, una volta accese, ardono anche quando cada sovr'esse la pioggia. Esse lanciano un fuoco vivo ed ardente, capace di comunicare l'accensione ad altri corpi.

Le lance servono pure alla produzione di fuochi colorati.

Le cartucce che servono a far lance hanno 4 decim. di lunghezza, 12 mill. di diametro interno, e 15 a 16 mill. di diametro esterno: si fanno avvolgendo sopra un'asta cilindrica un foglio di carta lungo 406 mill., largo da 206 a 270 mill., badando bene che i doppi sovrapposti si applichino l'uno sull'altro esattamente, e non facciano pieghe: l'ultimo doppio si fissa con colla. Si chiude uno degli estremi ripiegando la carta sopra una delle basi dell'asta cilindrica su cui essa si avvolse, e battendovela con qualche colpo per appianarla. Si carica la cartuccia introducendola prima in un astuccio di latta cilindrico, poi con un imbuto, il cui collo sia adattato alla dimensione della cartuccia, e che in essa si spinge di un centimetro circa, si fa in essa passare la composizione pirica, di cui si riempie l'imbuto: il caricamento si eseguisce con una bacchetta di rame leggermente conica, il cui diametro, all'estremo suo inferiore, corrisponda al diametro del collo dell'imbuto. Questo essendo pieno della composizione, s'innalza la bacchetta abbastanza perchè quindi abbassandola nella cartuccia vi spinga alquanta materia, che poi si comprime sul fondo, e sovra cui si spinge una nuova porzione di materia pirica col ripetere lo stesso movimento. Quando la cartuccia è quasi piena (a 9 centimetri dall'orifizio) vi si pone uno stoppino che serva d'innescatura, e lo si fissa con alquanta pasta da innescamento fatta con polverino bagnato con spirito di vino e gomma. Le cartucce delle lance non ricevono strangolamento.

La materia pirica che serve a caricare le lance, varia secondo gli usi ai quali esse si destinano, ed ardono più o meno vivamente.

Nell'arte della guerra si caricano esse di miscugli di polverino,

nitro, solfo e talvolta carbone (1), i quali si bagnano leggermente con acqua gommata. Nei fuochi di gioia le lance si caricano per lo più con paste capaci di produrre fuochi colorati, delle quali diamo qui le composizioni:

	Bianche		Gialle		Azzurre	Rosate
	1	2	1	2	3	4
Ambra (2)	p. »	p. »	p. 3	p. »	p. »	p. »
Solfuro d'antimonio .	»	»	»	»	2	»
Carbone in polvere .	»	»	»	»	»	2
Cristallo pesto . .	2	1	»	»	»	»
Nero di fumo . . .	»	»	»	»	»	1
Polverino	4	4	6	8	»	»
Nitro	24	16	4	16	4	4
Sale marino . . .	»	»	»	6	»	»
Solfo	6	1	1	12	1	»
	36	22	14	42	7	7

Le paste dei numeri **1** e **2** per lance bianche s'inumidiscono con acqua gommata. La pasta del n° **3** per una fiamma azzurra s'inumidisce con olio di lino. Un decimetro della lancia n° **1** bianca brucia nello spazio di 2 a 3 minuti; più rapidamente arde 1 decimetro del n° **2** bianca, cioè in un minuto. Un decimetro di lancia gialla arde in 3 minuti: in 1 minuto arde un decimetro di lancia azzurra o rosea (3).

(1) Composizioni di lance a fuoco:

Polverino	2	4	1	3	6	»	2
Nitro	4	8	4	1	16	16	10
Solfo	1	3	2	3	7	8	3
Carbone	»	»	»	»	»	3	»
	7	15	7	9	29	27	15

(2) Ambra gialla, o succino.

(3) Ruggeri indicò per le lance colorate le seguenti composizioni:

Bianche: Nitro 16, solfo 8, polvere da cannone 4 o 5.

§ **1350.** — **Razzi.** — Così si chiamano cartucce piene di composizione pirica, le quali accese, e dirette da una bacchetta che loro sta unita, si lanciano nell'aria, e per questa percorrono un più o meno lungo cammino, finchè cessano d'ardere. Al termine della combustione loro esse presentano per lo più qualche effetto di esplosione, accompagnato da luci colorate, prodotte dalla combustione di materie collocate in fondo alla cartuccia, ossia in quella parte che dicesi *guarnitura*. La figura 319 rappresenta la forma comune dei razzi a qualunque uso si destinino; la fig. 320 mostra lo spaccato di un razzo caricato della materia pirica destinata a determinare l'ascensione.



Fig. 319

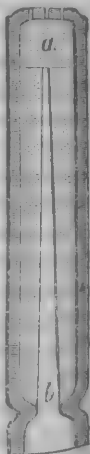


Fig. 320

La cartuccia del razzo volante esige molta cura nella sua preparazione. Adoprasi alla confezione di queste un cartoncino sottile, il quale si avvolge sopra un'asta cilindrica, sicchè ne risulta un tubo a questa concentrico.

Per queste cartucce è necessario che i doppi di cartoncino siano tutti l'uno all'altro uniti con pasta di colla, e ben compressi l'uno contro l'altro. La cartuccia si termina all'esterno con avvolgervi sopra ancora un foglio di carta che esso pure si colla in tutta la sua estensione da quella parte per cui i suoi doppi si sovrappongono. L'asta cilindrica (*mandrin*), che serve di modello, dev'essere fregata con un poco di sapone perchè la cartuccia se ne possa facilmente togliere. La spessezza delle pareti delle cartucce pei razzi volanti è in generale la metà del diametro dell'asta che loro serve di modello.

Bianche-azzurre: Nitro 16, solfo 8, solfuro d'antimonio 8.
Azzurre: Nitro 16, solfuro d'antimonio 8.
Gialle: Nitro 16, polvere da cannone 16, solfo 8, succino 8.
Lance più gialle: Nitro 16, polvere da cannone 16, solfo 4, colofonia 3, succino 4.
Lance verdastre: Nitro 16, solfo 6, polvere da cannone 3, nero di fumo 1.

La carica del razzo dev'essere fatta in modo che nel mezzo di essa, e per quasi tutta la lunghezza della cartuccia, resti un vano *b* fig. 320) che dicesi l'*anima del razzo*. La carica forma così un cilindro concentrico alla cartuccia: l'anima è destinata a dare uscita ai gas durante la combustione della materia pirica, di cui la cartuccia è riempiuta.

Per caricare in tal guisa il razzo, si dispone la cartuccia verticalmente sopra un tasso *a* (fig. 321) che porta un'asta conica *b* nel suo mezzo, questa dev'essere meno lunga che la cartuccia, ed occuparne il centro preciso. Lo strangolamento della cartuccia dev'essere in basso, appoggiato al sostegno dell'asta, e quivi legato con parecchi giri di spago; l'altro estremo della cartuccia è aperto, e serve ad introdurre la carica. La materia pirica si versa con un cucchiaio nello spazio annulare che resta tra le pareti della cartuccia, e l'asta che vi è nel mezzo: ciò fatto l'operaio la comprime con una bacchetta cilindrica vuota nel mezzo *c*, e capace di ricevere l'asta verticale summenzionata. Ad ogni cucchiaiata di materia che si versa nella cartuccia l'operaio introduce in questa la bacchetta, sulla cui impugnatura egli batte più colpi con un martello di legno. Così egli fa ad ogni nuova carica finchè tutto sia ripieno lo spazio annulare: resta ancora uno spazio vuoto sopra l'asta del tasso, e questo si riempie con la medesima composizione pirica, in guisa, da farvi il *massiccio a* (fig. 320). La quantità di materia che s'introduce nella cartuccia ad ogni caricamento, il numero dei colpi coi quali essa si addensa e si comprime, varia secondo il diametro della cartuccia. È cosa grandemente importante che la carica sia regolarmente compressa, ed uniformemente distribuita, perchè il cammino che percorre il razzo sia rettilineo.

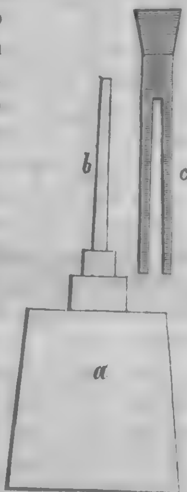


Fig. 321

La carica compiuta della cartuccia deve lasciare ancora un vano in questa: sulla carica terminata si pone un circolo di carta su cui si ripiegano gli orli della cartuccia, e poi vi si battono fortemente in guisa da ottenere una chiusura perfetta. La cartuccia si toglie d'in

sul sostegno su cui si caricò; lo spazio che era occupato dall'asta conica riesce vuoto, ed è l'anima del razzo.

Alle cartucce dei razzi s'unisce per lo più una guarnitura *b* (fig. 319), od un cartoccio cilindrico, in cui si pongono quelle preparazioni e quegli artifizii, i quali debbono, giunto il razzo al termine del suo corso ascendente, scoppiare: la cartuccia che riceve queste preparazioni dev'essere alquanto maggiore di diametro della cartuccia del razzo: essa si prepara come le altre cartucce, e si chiude con un cono di cartoncino (capitello), che vi si unisce con fogli di carta e con colla. Il collo di questa cartuccia deve abbracciare il fondo del razzo, in cui si praticano alcuni forellini destinati a far sì che la combustione si comunichi alla carica della guarnitura. In questa si pongono serpentelli, stelle, ed altre simili preparazioni, con alquanto polverino, o polvere in grani, che produca lo scoppio delle sue pareti, e comunichi l'accensione agli artifizii.

Parte essenziale del razzo è la bacchetta o verga che gli si unisce, e che serve a dirigerlo nel suo volo. La lunghezza e la grossezza della bacchetta debbono essere in tal modo calcolate, che il centro di gravità del razzo armato si trovi alquanto al disotto dell'orifizio, per cui escono i prodotti gasosi. Scelgonsi bacchette di legno leggero, le quali sono le migliori; hanno ordinariamente lunghezza eguale 10 o 12 volte quella della cartuccia, e si legano, pel loro estremo più grosso, a lato della cartuccia con più giri di spago, ed in direzione dell'asse del razzo. Uno dei nodi si avvolge intorno allo strangolamento della cartuccia; gli altri sul corpo stesso di questa (fig. 319). Si riconosce essere la bacchetta di peso proporzionato al razzo collocando il sistema intero in equilibrio sopra la lama d'un coltello a 2 o 3 centimetri dall'orifizio della cartuccia. S'innesca il razzo con uno stoppino, che è destinato a comunicare l'accensione alla carica. Si usa perciò lo stoppino ordinario che già fu da noi descritto (§ 1348), di cui s'introduce un estremo dentro l'anima del razzo, e si fissa nel vano dello strangolamento con pasta di polverino: l'altro estremo si lascia pendente fuori del razzo.

§ **1351**. — La composizione della materia pirica, di cui si caricano i razzi, è quanto alla natura degl'ingredienti, per dir così, sempre la medesima, ma variano le proporzioni secondo che vuolsi un'ascesa più o meno rapida, ed anche, a parere d'alcuni, secondo il diametro della cartuccia. Diamo qui alcune composizioni per razzi che s'innalzano nei fuochi di gioia:

Composizione	1	2	3	4	5	6	7
Carbone	4	2	8	2	3	9	11
Ferraccio polverizzato	»	»	»	»	»	»	10
Polverino	1	»	4	»	»	»	4
Nitro	10	4	17	11	8	20	20
Solfo	2	1	3	1	1	3	5
	17	7	32	14	12	32	50

L'ascensione dei razzi si può rendere più o meno rapida secondo il desiderio, coll'aumentare o scemare la proporzione del polverino, od aggiungerne alquanto a quelle composizioni che ne difettano.

Pei razzi di qualunque calibro che debbono ascendere rapidamente proponsi da Vergnaud una sola composizione formata di

Carbone	20	parti
Nitro	55	
Solfo	15	
Pasta fulminante	10 (1)	
	100	

Gl'ingredienti sottilmente polverizzati si mescono insieme in un barile girante.

Pei razzi dai quali si vuole un fuoco brillante si sostituiscono, alle 20 parti di carbone, 12 parti solo di questo ingrediente, ed 8 parti di limatura d'acciaio. Quando vogliasi rendere più lento il moto di ascensione, ai 55 di nitro si sostituisce un misto di 50 di nitro e 5 di solfo.

Consegniamo ancora in un quadro le composizioni dei razzi secondo Ruggeri:

(1) Questa è composta di

Fulminato di mercurio	0,70
Amido	0,15
Solfo	0,15
	1,00

Diametro interno della cartuccia.

Composizione	cent. 1,89	cent. da 1,89 a 3,16	cent. 4,21
Razzi comuni			
Nitro	16	16	16
Carbone . . .	7	8	9
Solfo	4	4	4
Fuoco brillante			
Nitro	16	16	16
Carbone . . :	6	7	8
Solfo	4	4	4
Limat. d'acciaio	3	4	5
Fuoco cinese			
Nitro	16	16	16
Carbone . . .	4	5	6
Solfo	3	3	4
Torniatura di ferraccio . . .	3 (grossol.)	4 (media)	5 (fina)

§ **1352**. — Lanciansi i razzi per lo più alla mano; tengonsi cioè colla mano sinistra in posizione verticale colla bacchetta in giù, poi colla mano destra se ne accende lo stoppino, il quale bentosto comunica l'accensione alla materia pirica contenuta nella cartuccia: un getto violento di gas esce dallo strangolamento del razzo con un forte rumore, ed il razzo è spinto a salire. L'operatore lo abbandona allora a se stesso. Quando parecchi razzi voglionsi lanciare ad un tempo, usasi collocarli verticali sopra un sostegno, sul quale si appoggino in guisa da poter partire liberamente quando avvenga la loro accensione. Il movimento del razzo, rapidissimo in sul principio, si rallenta a misura che la materia pirica si consuma, e la massa gasosa si svolge meno voluminosa e meno violenta. Alfine, consumata la pasta che riempie la cartuccia, cessa l'ascesa: egli è a tal punto che la combustione si comunica alla guarnitura se questa vi è, ed ha luogo uno scoppio, per cui rompesi la testa del razzo, e ne escono le stelle, i serpentelli ecc.

La cagione per cui il razzo ascende è tutta fisica, ed è la rea-

zione che si esercita sopra un vaso da cui esca violentemente un fluido qualunque. La cartuccia caricata del razzo deve considerarsi come un vaso a pareti ristrette, da cui deve sprigionarsi una massa proporzionatamente grandissima di gas, i quali nissun'altra via hanno per uscire, tranne lo strangolamento, e ne escono con grandissima velocità: il fondo pertanto della cartuccia soffre un urto ed una spinta proporzionata a quella con cui escono i gas, ma in senso contrario, e continuata per tutto il tempo in cui i gas si sprigionano, la quale spinta basterà a far sollevare il razzo, purchè essa sia superiore al peso del medesimo.

Qui gioverà osservare, che nella carica dei razzi si adoperano composizioni, le quali, paragonate alla polvere da guerra, debbono riuscire più lente nella combustione, e meno calde. Infatti in tutte queste composizioni noi troviamo che il carbone ed il solfo sono predominanti sul nitro: la predominanza del carbone ha per effetto la produzione di una maggior massa di gas (ossido di carbonio), ma con una temperatura assai inferiore a quella che accompagna la generazione dell'acido carbonico nella buona polvere da guerra. Scemano altresì la temperatura che accompagna la sua combustione le sostanze straniere che si mescono agli altri ingredienti, quale è, ad esempio, la limatura di ferro o di ferraccio. Oltracciò la materia pirica dei razzi non è granulata, ma in polvere sottile, e per soprappiù fortemente compressa ed addensata. La lentezza della combustione è ancor procurata dalla natura del carbone che s'impiega, il quale è d'olmo o di quercia, perciò più denso e più lento nel consumarsi. L'anima che si pratica nella carica dei razzi fa sì che la combustione invada prontamente una gran quantità di materia, sicchè grande altresì riesca la massa dei gas che si sprigionano.

§ 1353. — Nella guernitura dei razzi pongonsi parecchi e svariati artifizii, destinati a produrre gradevoli effetti, quando, giunto il razzo al termine del suo cammino, scoppia la materia ignea della guernitura stessa. Accenniamo qui i principali artifizii che servono a tale uso.

Serpentelli. — Sono piccole cartucce, le quali sono caricate colla stessa composizione dei razzi. Si fanno le cartucce con carte da giuoco che si avvolgono su d'un'asta di 7 millimetri di diametro. La loro lunghezza è per lo più di 8 centim. Nel fondo loro si pone alquanta crusca che vi si comprime con una bacchetta, poi una quantità

di polvere da sparo che riempisca metà della capacità loro. La carica si compie con mistura identica a quella dei razzi, che vi si comprime: non vi si fa anima: lo strangolamento si eseguisce dopo la carica, e vi s'introduce uno stoppino che vi si fissa con pasta di polverino e spirito di vino gommato. Questi serpentelli si sparano sovente a mano, accendendone lo stoppino, e quindi lanciandoli per aria: essi si aggirano alcun tempo serpeggiando, poi scoppiano, quando la combustione invade la carica di polvere granulata. S'introducono serpentelli nella guarnitura dei razzi: quando questa scoppia lanciansi i serpentelli qua e là, poi scoppiano a lor volta. Il loro stoppino deve riguardare il fondo della cartuccia del razzo.

Alcuni serpentelli più grossi si caricano come i razzi sopra un'asta conica, e perciò hanno anima come quelli: la composizione pirica loro è più viva: la quantità di polvere granulata maggiore.

Talvolta i serpentelli si fanno con due strangolamenti ai loro due estremi, i quali s'innescano ambidue con uno stoppino che si fissa sulla metà della cartuccia. I serpentelli così preparati si accendono da ambi gli estremi, e lanciati nell'aria vi prendono un moto di rotazione.

Nelle guarniture dei razzi pongonsi spesso altre composizioni, quali le seguenti:

I *marroni* (*marrons*) o petardi: sono cartucce di forma cubica, che si riempiscono di polvere da sparo, e si circondano di cordicella a più doppi, che s'impegola quindi di pece. Un piccol foro praticato nelle sue pareti, e comunicante colla carica di polvere, riceve uno stoppino, il quale comunica l'accensione alla polvere, e ne determina lo scoppio fragoroso. A questi artifizii si dà ordinariamente da 2 a 5 centimetri di lato.

Un'altra maniera di petardi è quella che i Francesi chiamano *pétrole:* è una cartuccia fatta con carta avvolta su di un'asta di 4 o 5 millimetri di diametro, che si riempie di polvere da fuoco, poi si piega più volte sopra se stessa, e si stringe nel mezzo con un filo di spago. S'innesca con uno stoppino che s'introduce per uno dei suoi estremi in contatto colla polvere: l'accensione della polvere determina una serie di esplosioni che si succedono rapidamente.

Dicesi salciccia (*saucisson*) un petardo di forma cilindrica, la cui cartuccia è strangolata ad un estremo e chiusa, caricata quindi con polvere in grani, poi strangolata ed innescata dall'estremo opposto.

Si lega e s'involge questo petardo con cordicella in tutta la sua lunghezza.

Le stelle. — Chiamansi così piccole masse di composizione pirica, le quali ardono di luce ora bianca ora colorata, imitanti la luce delle stelle. Gl'ingredienti di queste s'impastano con alcool; la pasta deve riuscire consistente: questa si comprime sopra una tavola col mezzo di un rullo; e si riduce alla spessezza di 8 ad 11 millimetri, e si taglia quindi in pezzi sia col coltello, sia con altro strumento, in quadrati o rotelle, di 4 o 5 millim. di diametro, che si coprono con polverino, poi si pongono a seccare all'ombra. Diamo qui la composizione di alcune paste per le stelle.

	Ordinarie		Brillantissime	
Composizioni	1	2	1	2
Alcool	1 p.	10 p.	» p.	1 p.
Solfuro d'antimonio . . .	1	13	2	1
Cristallo pesto	2	11	»	21
Gomma	»	15	»	1
Polverino	3	17	5	2
Clorato di potassa o nitro .	8	100	16	15
Solfo	4	50	8	6
Zinco	»	»	»	2
	19	216	31	49

Aggiungiamo ancora queste altre composizioni:

Stelle bianche: Nitro 16, solfo 8, polvere da cannone 3.

Stelle bianche più vive delle precedenti: Nitro 16, solfo 7, polvere da cannone 4.

Stelle per pioggia d'oro: Nitro 16, solfo 10, carbone 4, polvere da cannone 16, nero di fumo 2.

Stelle più gialle delle precedenti: Nitro 16, solfo 8, carbone 2, nero di fumo 2, polvere da cannone 8.

La pioggia di fuoco. — Per ottenere l'effetto di una pioggia di fuoco si adoprano le seguenti composizioni:

Composizioni	1	2	3	4	5
Carbone	3 p.	5 p.	1 p.	1 p.	» p.
Gomma	»	»	1	»	»
Limatura d'acciaio fina	»	»	»	»	4
Polverino	16	16	16	2	16
Nero di fumo . . .	»	»	1	1	»
Nitro	»	8	1	8	1
Solfo	»	4	1	4	1
Zinco	»	»	»	»	1
	19	33	21	16	23

La pioggia che si produce dalla composizione n° 4 ha aspetto dorato, quella del n° 5 è più bianca ed argentina.

Queste misture si fanno solamente mescendo le sostanze polverizzate con una spatola. Non conviene che il carbone sia ridotto a polvere sottilissima.

I petardi lucenti. — Sono petardi cubici che hanno 3 centimetri di lato, legati con funicella, come fu detto, muniti dell'innescamento, i quali s'involgono entro uno strato di cotone imbevuto di una pasta liquida da stelle, e che s'inspergono ancora di polverino. Questa preparazione vuol essere seccata all'ombra.

Le scintille. — Sono piccoli globi di cotone che s'imbevono di pasta pirica liquida, poi si avvolgono nel polverino: ne diamo qui due composizioni:

	Ordinarie	Raggianti
Alcool	1 p.	2 p.
Canfora	2	2
Cotone	1	1
Composizione fulminante	»	2 (1)
Polverino	1	2
Clorato di potassa o nitro	1	1
Zinco	»	1
	6	11

(1)

Fulminato di mercurio	0,70
Amido	0,15
Solfo	0,15
	1,00

§ 1354. — **Candele romane.** — Chiamansi così cartuccie fisse, le quali lanciano un getto continuo di fuoco, e di quando in quando stelle brillanti, e talvolta a colori diversi. Le cartucce che si destinano a questa specie di fuochi si fanno con cartoncino alquanto robusto, che si avvolge sopra un'asta cilindrica di 1 a 2 centim. di diametro, e di 3 a 4 decim. di lunghezza: uno degli estremi si chiude con uno strangolamento, l'altro estremo si lascia aperto per introdurvi la carica. Questa consiste in strati alternativi di polvere di una composizione speciale, che dicesi *per candele romane*, e di stelle, le quali debbono essere lanciate. La carica si comincia con alquanta polvere granulata, su cui si colloca una *stella:* sovra questa si pone alquanto della composizione sovraccennata, poi una nuova carica di polvere ed una stella, e così di seguito, finchè si giunge all'estremo della cartuccia, dove si termina la carica con mistura da candela, a cui si unisce lo stoppino che serve all'innescamento.

Le stelle hanno una forma cilindrica, e si adattano alla larghezza della cartuccia: esse sono forate nel loro mezzo; nel caricarle giova comprimerle alquanto affinchè s'aggiustino sulla carica di polvere che deve spingerle, badando bene a che non si rompano. La combustione della mistura propria della candela romana si fa lenta e continuata, ma a misura che questa si consuma, prendono fuoco successivamente le cariche di polvere, e ciascuna di esse lancia la stella che vi è sovrapposta.

La mistura speciale per le candele romane è di nitro 16, carbone 6, solfo 6. Per le candele di diametro superiore a 2 centim. le proporzioni sono di nitro 16, carbone 8, solfo 6. Le stelle si formano, per le candele di meno di 2 centim. di diametro, con una pasta di nitro 16, solfo 7, polvere da cannone 5. Se il diametro è maggiore si farà la pasta di nitro 16, solfo 8, polvere da cannone 8. Queste materie, sottilmente triturate, s'impastano con alcool e con acqua alquanto gommata: la pasta, soda e compressa, si taglia in piccole lastre cilindriche, che si forano nel centro e si seccano.

Le stelle possono farsi con misture di fuochi colorati, dei quali parleremo tra poco. Per lo più si dispongono parecchie candele romane fisse sopra un sostegno ed alquanto inclinate sull'orizzonte, innescate in guisa che la combustione spontaneamente si comunichi dall'una all'altra; i getti continui di fuoco e le stelle che essi lanciano, imitano assai bene il bombardamento d'una città ecc.

§ **1355. — Stelle fisse.** — Una cartuccia si carica di una delle misture che indicheremo qui sotto: se ne chiude quindi l'apertura per cui si fece la carica; a poca distanza da questo estremo si praticano cinque fori nelle pareti della cartuccia, e per uno di essi si innesca. La cartuccia si fissa orizzontalmente con l'estremo traforato verso lo spettatore, la combustione della materia pirica produce cinque getti di fiamma continua, i quali presentano l'aspetto d'una stella. Le composizioni che si adoprano per questi fuochi sono le seguenti:

	Ordinarie	Brillanti	Colorate
Nitro	16	12	0
Solfo	4	6	6
Polvere da cannone triturata	4	12	16
Solfuro d'antimonio	2	1	2
	—	—	—
	26	31	24

§ **1356. — Cascate.** — Chiamansi così quei fuochi nei quali un considerevole numero di cartucce disposte orizzontalmente versano una corrente di fuoco che, cadendo, imita una cascata d'acqua. Usansi per lo più per questi fuochi le composizioni dette *fuochi cinesi* e *fiori di gelsomino*. Diamo qui le composizioni di misture appropriate a questo oggetto.

Fuochi cinesi.

	Ordinarie			Brillanti			
Composizioni	1	2	3	1	2	3	4
Carbone	»	1	3	4	»	1	»
Limatura di ferraccio . . .	2	2	7	5	3	»	3
Polverino	16	4	16	8	4	8	8
Clorato di potassa o nitro . .	3	4	»	6	4	1	2
Solfo	1	1	3	6	1	1	1
	—	—	—	—	—	—	—
	22	12	29	29	12	11	14

Fiori di gelsomino.

Composizioni	Ordinarie 1	Brillanti 2	Brillanti 3
Acciaio (limatura o tornitura) .	6	5	4
Polverino	16	16	20
Clorato di potassa o nitro . . .	1	1	1
Solfo	1	1	1
Zinco	»	»	4
	24	23	30

Colle cartucce fisse, riempiute di composizioni brillanti, e disposte fissamente sopra un sostegno a talento dell'artefice, si fanno i fuochi che diconsi *ventaglio*, *zampa d'oca*, *sole fisso*, ecc. Le figure 322 e 323 rappresentano queste disposizioni di fuochi: le cartucce sono

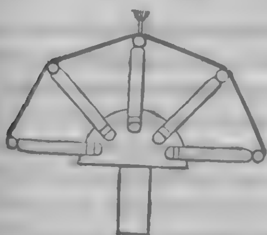


Fig. 322

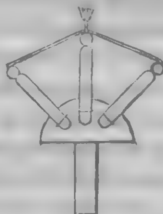


Fig. 323

piene di composizione per pioggia d'oro o d'argento, o di fuoco cinese ecc.; sono innescate in modo che la combustione si comunichi a tutte rapidamente. Il getto di queste è pertanto contemporaneo. Per lo più questi fuochi fissi si terminano con un'esplosione prodotta da una sufficiente carica di polvere granulata che si colloca nel fondo delle loro cartucce sul cominciare del caricamento.

§ 1357. — **Fuochi mobili e giranti.** — Tutti questi fuochi non sono altro che ruote, sfere, spirali e simili ordigni assai mobili e leggeri, i quali, armati sulla loro periferia di cartucce più o meno forti, vengono messi in movimento dai getti che queste producono. Suppongasi,

per esempio, una ruota mobile intorno al suo pernio (fig. 324), sulla

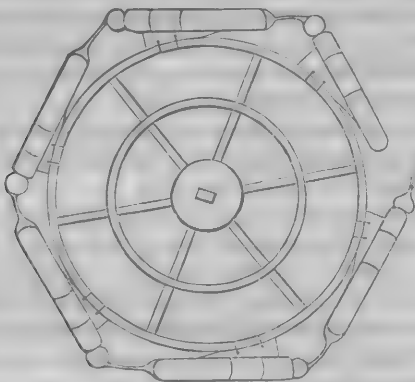


Fig. 324

cui circonferenza siano collocate tangenzialmente le cartucce indicate dalla figura, quando queste verranno ad accendersi, la ruota sarà messa in giro in direzione opposta a quella del getto gasoso. Ordinariamente le cartucce d'una ruota sono in numero pari, e le innescature sono disposte in guisa che esse si accendano a coppie di due diametralmente opposte; sovente, per la disposizione delle cartucce che successivamente si accendono, s'invertisce il movimento della ruota, la quale dopo essersi mossa qualche tempo da sinistra a destra, tosto si pone a girare da destra a sinistra. Si dispongono talvolta due ruote sull'asse medesimo, ciascuna indipendente dall'altra, d'eguale o di diverso diametro, portanti sulla loro circonferenza ciascuna due o tre cartucce dirette in senso tale che, mentre l'una ruota gira da destra a sinistra, l'altra si muova da sinistra a destra.

Una ruota girante orizzontalmente, e munita di cartucce riempiute di composizione di cascate, dà all'artifizio la figura di un'ombrella ecc.

Queste combinazioni di cartucce disposte sopra telai, o ruote, od altri sostegni mobili intorno ad un asse possono variarsi all'infinito, ed in ciò può sfoggiare a volontà il genio del pirotecnico.

§ **1358**. — All'effetto variato che si produce dai getti luminosi,

si combinano a volontà quelli che risultano dai colori diversi che impartir si possono ai fuochi medesimi.

Diamo qui alcune composizioni per questi artifizii:

Per le cartucce che non hanno 2 centim. di diametro usasi una mistura di polvere da cannone triturata 16, carbone 3. Per le maggiori cartucce, polvere triturata 16, carbone 4.

Pei soli giranti raggiati si usano le seguenti misture: polvere da cannone 16, sabbia micacea 2 o 3, ovvero polvere da cannone 16, carbone 1, sabbia micacea gialla 1 o 2.

Le cartucce di questi fuochi sono caricate come quelle dei razzi con un'anima, e collo strangolamento all'estremo dell'innescatura, da cui escono i prodotti gasosi.

§ **1359**. — **Fuochi colorati**: *fuoco di Bengala.* — Produce una luce che imita quella del sole. Si compone di nitro 7 parti, solfo 2, solfuro di antimonio 1.

Altre composizioni per fiamme di Bengala:

	Ordinarie	Scintillanti			
Composizioni	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Solfuro d'antimonio . .	1 p.	1 p.	1 p.	1 p.	1 p.
Composizione fulminante	»	2 (1)	2 (2)	2 (3)	2 (3)
Nitro	5	4	5	6	4
Solfo	2	4	2	1	1
Zinco	»	»	»	»	2
	8	11	10	10	10

(1)

Fulminato di mercurio	0,60
Carbone	0,30
Solfo	0,10
	1,00

(2)

Fulminato di mercurio	0,70
Amido	0,15
Solfo	0,15
	1,00

(3)

Fulminato di mercurio	0,750
Solfo	0,125
Carbone	0,125
	1,000

Di queste misture in polvere, passate al setaccio grossolano di crine, se ne riempiscono vasi cilindrici, i quali sono spesso più stretti alla bocca che al fondo. La materia si comprime alquanto, poi si copre di polverino e d'un foglio di carta traforata, pel quale s'introducono alcuni stoppini.

Fuochi colorati pel teatro.

	Rosso	Verde	Bianco
Solfuro d'antimonio	4	»	»
Arsenico metallico	»	2	»
Solfuro d'arsenico nativo . .	2	»	2
Carbone o nero fumo	1	3	»
Nitrato di barita	»	77	»
» di potassa	10	10	24
» di stronziana	40	»	»
Solfo in fiori	13	13	7
	70	105	33

Altre composizioni per fuochi colorati.

Fuoco rosso. — Per 100 parti: nitrato di stronziana 48 parti, ridotto in polvere e seccato a fuoco dolce, quindi passato al setaccio di seta; clorato di potassa 30 parti, triturato finissimo, e passato esso pure al setaccio di seta; 16 di solfo in polvere, 6 di nero di fumo. Si mescono il nitrato di stronziana ed il clorato di potassa, poi loro si aggiunge il miscuglio del solfo e del nero di fumo.

Fuoco azzurro.

Clorato di potassa	12 p.
Solfo	4
Solfato di rame ammoniacale secco	4

Fuoco giallo.

Bicarbonato di soda	1 p.
Solfato di stronziana	1
Clorato di potassa	4
Solfo	2

Fuoco verde.

Nitrato di barita	48 p.
Clorato di potassa	36
Solfo	15
Nero di fumo	0 $^{2}/_{3}$
Mercurio dolce (1)	0 $^{1}/_{3}$

Fuoco violaceo.

Carbonato di rame	5 p.
Mercurio dolce	3
Nitrato di stronziana	20
Clorato di potassa	43
Solfo	29

Fuoco bianco.

Nitro in polvere finissima	45 p.
Solfo lavato	24
Polverino	16
Fulminato di mercurio	5
Cristallo in polvere	10

Quando questi sei ultimi miscugli vogliono impastarsi (come per la confezione delle stelle), giova bagnarli con alcool canforato che tenga in soluzione alquanta gomma arabica.

§ **1360**. — **Getti di fuochi colorati**. — Per ottenere cotesti getti di fuoco a colori si caricano cartucce del diametro di 1 a 3 cent., e della lunghezza da 1 a 2 decim., come si caricano le altre cartucce a getti di fuoco. Quelle a tinta bianca o verde si bagnano convenientemente con alcool canforato: quelle a tinta rossa con alcool saturato di clorato di stronziana.

(1) Vuol essere grandemente diviso. Giova scegliere quello che si prepara dai farmacisti al vapore d'acqua.

	Bianche 1	Bianche 2	Bianche 3	Azzurre 1	Azzurre 2	Azzurre 3	Verdastre	Rossastre (1)	Verdi
Arsenico metallico . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	2
Nitrato di barita . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	77
Carbone	»	»	»	»	»	»	»	»	3
Clorato di potassa o nitro	8	1	4	1	2	4	»	»	5
Rame	»	»	»	»	»	»	1	»	»
Polverino	14	8	16	8	4	8	5	15	»
Solfo	2	»	3	4	3	4	»	»	»
Fiori di solfo	»	»	»	»	»	»	»	»	13
Nitrato di stronziana . .	»	»	»	»	»	»	»	4	»
Zinco	»	»	»	»	3	7	»	»	»
	24	9	23	13	12	23	6	19	100

Alle composizioni summenzionate facciamo seguire alcune prescrizioni date da Mayer per *fuochi colorati*, le quali hanno per base il clorato di potassa, di cui abbiamo già visto farsi impiego in parecchi fuochi lavorati. Il clorato di potassa si scompone più vivamente del nitrato, e può produrre effetti di combustione più brillante.

Per queste misture Mayer consiglia due composizioni : la prima di 80 parti di clorato di potassa e 20 parti di solfo, la seconda di 75 parti di nitrato di potassa e 25 di solfo.

A 100 parti della prima mistura si uniscono, pel fuoco

Rosso, 30 parti di carbonato di stronziana.
Roseo intenso, 40 parti di creta o carbonato di calce.
Roseo-chiaro, 30 parti di spato fluore o calce fluata.
Giallo, 50 parti di carbonato di soda fuso.
Azzurro scuro, 30 parti di solfato di rame ammoniacale e 30 di solfato di potassa.
Azzurro-chiaro, 20 parti di solfato di potassa.
Verde, 20 parti di carbonato di barita.
Verde-chiaro, 20 parti d'acido borico.

(1) Si può ottenere un getto di fuoco rossastro con un misto di parti eguali di polverino e limatura di rame, a cui si aggiunge alquanta polvere di carbone.

Violaceo, 20 parti di solfato di potassa e 20 di carbonato di calce.

Ranciato, 30 parti di carbonato di soda e 10 di carbonato di calce.

Fuochi da teatro.

Pel *rosso-chiaro*, composizione n° 2, 50 parti, composizione n° 1, 50 parti, creta 20, polvere da cannone triturata 10.

Pel *purpurino intenso*, composizione n° 1, 50 parti, nitrato di stronziana secco 76, solfo 24.

Pell'*azzurro*, composizione n° 1, 50 parti, composizione n° 2, 50 parti, solfato di rame ammoniacale 40, solfato di potassa 20.

Pel *verde*, composizione n° 1, 35 parti, nitrato di barita secco 80, solfo 20.

Pel *fuoco giallo*, composizione n° 1, 5 parti, composizione n° 2, 50 parti, carbonato di soda fuso 40 (1).

Dal sin qui detto si comprende come si possa, variando le composizioni dei fuochi, dar loro aspetti e colorazioni diverse; e come, valendosi dell'impulsione che esercitano i prodotti gasosi che si svolgono nella combustione delle misture, possa il pirotecnico porre in movimento macchine ed ordigni giranti in sensi svariati, onde gradevole, sorprendente riesca l'effetto che i fuochi lavorati producono nelle tenebre. E basterà per lo scopo nostro quanto abbiamo esposto intorno a quest'argomento, sul quale versano alcuni trattati speciali che potranno consultarsi da chi volesse acquistare nozioni più estese sulla pirotecnia, che è appunto l'arte del fare fuochi lavorati (2).

(1) Aggiungiamo ancora le seguenti composizioni:

Fuoco azzurro per lance colorate: Nitro 16, solfuro d'antimonio 8, limatura di zinco 4.

Pasta cinese per le stelle delle candele romane: Solfo 16, nitro 4, polvere triturata 12, canfora 1, olio di lino 1, poco alcool.

Fuoco rosso: Nitrato di stronziana 40, fiori di solfo 13, clorato di potassa 5, solfuro d'antimonio 4.

(2) Nel compilare questi paragrafi sulla pirotecnia, ci siamo valsi delle opere di Mayer, di Ruggeri, di Laboulaye (*Dictionnaire des arts et manufactures*, t. I), e del *Manuel complet de l'artificier poudrier et salpêtrier* di A. D. Vergnaud.

Solfanelli ed Accendilumi.

§ **1361.** — I popoli selvaggi usano procurarsi fuoco fregando l'uno contro l'altro due pezzi di legno con gran rapidità di movimento. La temperatura del legno si eleva in tal modo bastantemente perchè si produca l'accensione.

Una massa d'aria contenuta in un cilindro di vetro o di metallo (accendilume pneumatico), fortemente compressa da un colpo subitaneo di stantufo, estrica tanto di calore che basta perchè la materia grassa che unge lo stantufo si accenda con fiamma: un pezzo d'esca focaia fissata alla superficie dello stantufo, da cui l'aria è compressa, prende fuoco, ed estratto collo stantufo continua ad ardere nell'aria.

Una lastra d'acciaio che batte, strisciando, su d'una pietra focaia, manda scintille che vivamente ardono nell'aria. Queste cadendo sopra un corpo grandemente combustibile, vi determinano l'accensione. Le scintille che staccansi dall'acciarino sono particelle d'acciaio, le quali violentemente divelte per azione meccanica, vengono per questa azione stessa portate a tal temperatura, che il metallo che le compone (il ferro) si combini coll'ossigeno atmosferico. Quelle scintille se tocchino l'esca focaia, vi cagionano un punto d'ignescenza, che a poco a poco si allarga e gradatamente consuma intero il pezzo d'esca.

Dei tre modi accennati, coi quali possiamo procurarci fuoco, il primo è troppo primitivo ed incomodo perchè alcuno il segua se non spinto dalla necessità; il secondo è esperienza curiosa più che utile, e relegata nei gabinetti di fisica. Il terzo fu per moltissimi anni il solo di cui si servissero i popoli civili. Le pietre focaie (selce piromaca) aveano in allora gran pregio, giacchè oltre al servire all'innescamento delle armi da fuoco, prendean posto insieme coll'acciarino e coll'esca, tra gli arredi più indispensabili delle abitazioni. Una larga pietra focaia ad orli alquanto sottili tenuta tra l'indice ed il pollice della mano sinistra, coperta da una lastrella d'esca focaia, si percuoteva strisciando con un pezzo d'acciaio a costa lunga ed alquanto larga; una scintilla, scoccando, s'incontrava nel lembo dell'esca e l'accendeva. Ma dopo questa prima operazione, per lo più, era necessario accendere coll'esca un corpo che ardesse con fiamma, e questo era un solfanello, ossia un fuscello di legno tenero e secco, intriso per uno de' suoi estremi di alquanto solfo; questo, posto in

contatto coll'esca accesa, vi si accendeva a sua volta, ardeva con fiamma, e comunicava l'accensione al legno del fuscellino.

§ **1362**. — Gioverà dire che cosa sia l'esca focaia, poichè nella preparazione di questa materia vediamo un'applicazione del nitro e della polvere da sparo. L'esca focaia è un fungo, od agarico, che cresce sulla scorza delle vecchie piante di quercia, di frassino o faggio, a cui, appunto per l'uso suo, si diede il nome di *agaricus igniarius*, e si raccoglie in agosto o settembre. Presenta esso una parte corticale esterna più dura, che si toglie con un coltello; esso poi si distacca ancora dalla materia legnosa che gli sta sotto. La parte più spugnosa e leggera è quella che viene impiegata: tagliasi questa in strati sottili, i quali battonsi con un piccol martello sopra un corpo duro finchè siano sfibrati in guisa che riescano facili a lacerarsi colle dita. Allora si fa bollire il fungo, così preparato, in una soluzione densa di nitro, ed estratto da questa si pone a seccare all'aria; si batte anco una volta col martello, e s'immerge ancora nella soluzione di nitro, e si fa seccare.

Talvolta per preparare il fungo già tagliato e battuto, si diluisce polvere da sparo entro acqua, e nella diluzione s'immergono gli strati, i quali così diventano più pronti e facili ad ardere. Preparata in tal modo l'esca si distingueva col nome di *esca nera*, mentre l'altra preparata col solo nitro prendeva il nome di *esca bruna*.

§ **1363**. — L'uso dell'acciarino e dell'esca cominciò a farsi meno frequente quando si conobbero i *solfanelli* od *accendilumi ossigenati*, dei quali diciamo qui poche parole, poichè a lor volta essi vennero abbandonati. È noto come un misto di clorato di potassa e di solfo, tocco da acido solforico, deflagri e si accenda. Se in contatto di questi due corpi reagenti coll'acido solforico trovisi una materia combustibile, questa parteciperà alla combustione. Gli accendilumi ossigenati erano appunto fuscellini, ai quali si faceva aderire una pasta di solfo 1 p., clorato di potassa 3 parti. Questi due ingredienti riducevansi in polvere separatamente, per evitare il pericolo di uno scoppio che molto facilmente si produce quando essi si triturano insieme nel medesimo mortaio. Aggiungevasi a questo misto alquanto di licopodio (1), poi una diluzione di gomma adragante nell'acqua in modo da farne una

(1) Polvere tenuissima assai combustibile che è fornita da una specie di fungo detto *vescia*, e dai Francesi *vesse de loup*.

pasta molle, che si colorava ora in azzurro con alquanto indaco, ora in rosso con cinabro o minio.

Nella pasta s'intingevano i fuscellini per uno dei loro estremi, a cui una gocciola di quella rimaneva aderente; i fuscellini così preparati si ponevano a seccare in luogo moderatamente caldo.

Ad accendere cotesti solfanelli s'introducevano pel loro estremo portante la pasta di solfo e clorato di potassa, entro una piccola boccetta, in cui tenevasi un poco di amianto bagnato con acido solforico concentrato, e tosto se ne estraevano. La pasta, non appena era tocca dall'acido solforico, ardeva vivamente, e la combustione comunicavasi al fuscello di legno (1).

Il più grave inconveniente di questi accendilumi consisteva nella necessità di servirsi d'acido solforico concentrato per determinarne l'accensione. Era quasi impossibile evitare che l'umido atmosferico venisse attratto dall'acido, e che questo si affievolisse a segno che capace si rendesse a cagionare l'accensione della pasta. Poi spesso avveniva che l'acido assorbendo acqua traboccasse dalla boccetta che lo conteneva, e guastasse ciò che ne era tocco ecc.

§ 1364. — **Accendilumi fosforici.** — Il fosforo, come corpo sommamente accensibile, è esso pure, e di per sè, capace di servire d'innescamento ad accendilumi. Si fecero, ora sono parecchi anni, astucchi di piombo muniti del loro turacciolo, i quali si riempivano di fosforo, a cui si aggiungeva alquanto di magnesia, d'ossido di ferro, o di sabbia fina. Portato a fusione il fosforo entro gli astucchi, ed aggiuntavi una delle materie polverose indicate, con essa si mesceva continuamente fino a raffreddamento. Ciò fatto si chiudeva l'astucchio col suo turacciolo. Quando volevasi ottener fuoco, prendevasi una scheggia di legno, un fuscello da solfanello, lo s'introduceva nel tubo in contatto del fosforo, e con blanda compressione o fregamento, vi si faceva aderire alquanto della pasta fosforica, la

(1) Il clorato di potassa, tocco dall'acido solforico in eccedenza, si converte in bisolfato di potassa $KO,2SO^3$, in perclorato di potassa KO,ClO^7, ed in acido ipoclorico ClO^4. Quest'ultimo è grandemente proclive a scomporsi, e, come è noto, a +100° detuona violentemente: in presenza di corpi ossidabili esso si scompone anche a temperatura ordinaria, e loro cede il suo ossigeno. Il solfo, la polvere di licopodio, la materia resinosa, tutte si ossidano e si accendono: si aggiunge l'azione ossidante del perclorato di potassa, che esso pure si scompone, e si converte in cloruro di potassio, perdendo il suo ossigeno.

quale si accendeva tostochè veniva a contatto coll'aria, o quando si fregava contro un corpo aspro e duro l'estremo del fuscello che la portava.

Così fatti gli accendilumi non erano esenti da gravi inconvenienti. Il porre masse di fosforo nelle mani di tutti è cosa pericolosa; i fuscellini estraendosi dal tubo che conteneva il fosforo, traevano con sè una troppo grande quantità di questo corpo che ardeva con pericolo, e talvolta con danno di chi voleva procurarsi fuoco; spesso poi accadeva che il fosforo bruciasse, e l'accensione non si comunicasse al legno, talchè più volte fosse mestieri ricorrere allo stesso atto per riuscir nell'intento.

§ 1365. — Il mezzo più comodo e più economico che al presente si conosca di ottenere istantaneamente il fuoco, è l'impiego dei solfanelli od accendilumi *a fregamento*, dei quali descriveremo la fabbricazione solo dal lato delle chimiche operazioni che si esigono per la loro preparazione, accennando soltanto alle operazioni meccaniche che tornano necessarie allo scopo medesimo (1).

Solfanelli fosforici a fregamento. — Questi si fanno con fuscellini di legno tenero e ben secco. Scegliesi a preferenza il legno di pioppo siccome facile a tagliarsi, e di poco prezzo: la betula fornisce essa pure ottimo legno, ma di prezzo maggiore. È importante che il legno si scelga, per quanto è possibile, di fibre parallele, non contorte o nodose, e ciò affinchè il tagliarlo in fuscelli riesca opera

(1) I primi solfanelli fosforici a fregamento si prepararono secondo queste prescrizioni date da Jablonowsky.

Si pongano in un matraccio di collo grande 40 grani di fosforo, e quanto basta d'olio di trementina perchè il fosforo ne sia coperto: allora vi si mescolino 10 grani di fiori di solfo: si ponga il matracciuolo sopra acqua calda finchè il fosforo si liquefaccia, poi si agiti col solfo e l'olio nel vaso chiuso fino a raffreddamento. Si decanti l'olio di trementina: resterà una pasta molle di fosforo: in questa s'intinga l'estremo di fuscelli di legno: alquanto di materia fosforica si farà loro aderente. Questi si lascino alquanto all'aria, poi s'intingano per l'estremo stesso in una pasta fatta con 50 grani di gomma arabica, 20 grani di clorato di potassa, ed alquanta acqua, a cui, quando è bene omogenea, si aggiungeranno 10 grani di fuliggine triturata con alquanto spirito di vino. I solfanelli così preparati si espongono a seccare all'aria: in 12 ore essi sono secchi, e basta fregarne l'estremo fosforato sopra un corpo ruvido perchè essi prendano fuoco (vedi *Journ. pharm. et chim.*, 3me série, t. I. 1842.

facile. Pei solfanelli più pregiati si adopera legno di pino, le cui fibre rette e parallele si prestano meglio alla confezione dei fuscellini.

I legni si sottopongono ad un essiccamento, tenendoli per qualche tempo in un'atmosfera rinnovantesi d'aria scaldata a 200° incirca, poi lasciandoli ancora parecchie ore alla medesima temperatura, senza che più l'aria si rinnovi.

I legni secchi si dividono quindi in fuscellini col mezzo del coltello, o con una pialla, il cui tagliente porta scanalature, di forma corrispondente a quella dei fuscelli che si vogliono ottenere. L'uso della pialla si conviene specialmente al legno di pino con cui si fanno solfanelli più pregiati e di forma cilindrica. Ai fuscelli si dà per lo più la lunghezza di 5 centim., la grossezza varia secondo la qualità: i prismatici hanno poco più poco meno 2 millim. di lato, i cilindrici 2 millim. di diametro.

La preparazione dei fuscellini è varia. Alcuni si dispongono a ricevere la pasta fosforica colla solforazione di uno dei loro estremi, quello su cui deve applicarsi la pasta fosforica. Altri non si solforano: allora il legno si dispone a pronto accendimento con una preparazione apposita.

I fuscellini che vogliono solforarsi si dispongono verticali entro una scatola, poi se ne prende un certo numero e si collocano paralleli tra loro infra assicelle di legno, le quali approssimate e compresse l'una contro l'altra, ne stringono a modo di tanaglia l'estremo che non debbe solforarsi. I fuscelli sono verticali alle assicelle, queste servono a maneggiare ad un tempo un gran numero di fuscelli (talvolta 1000 o 1200), i quali si portano sopra una lastra di ferraccio, su cui sta solfo tenuto in fusione, a tale temperatura tuttavia che non avvenga la sua accensione (da +125° a +150°). I fuscellini appoggiati un istante sulla lastra coperta di solfo fuso se ne intridono per l'altezza di alcuni millimetri, poi vengono estratti, scossi alquanto, perchè se ne stacchi il solfo eccedente, e collocati, tenuti sempre dalle assicelle summenzionate, sovra un sostegno. Il solfo bentosto si solidifica. Egli è sull'estremo solforato che debbesi deporre la pasta fosforata accensibile per fregamento.

La pasta fosforata si compone ordinariamente di fosforo grandemente diviso e di un corpo capace di fornirgli ossigeno. L'osservazione che un misto di clorato di potassa e fosforo detuona fortemente quando si batte o si frega ruvidamente, condusse a comporre

la pasta dei solfanelli di queste due sostanze, incorporate ed unite ad altre, che loro dessero consistenza di pasta liquida, facile ad applicarsi ai fuscelli, e che loro restasse aderente dopo l'essiccazione.

La prima mistura da accendilumi di questa sorta si fece con 50 p. di gomma convertita in mucilagine densa col mezzo di poca acqua: ad essa si univano 20 parti di fosforo, che vi si faceva liquido con blando riscaldamento, e vi si emulsionava in certo modo con agitazione continuata. Al miscuglio così ottenuto si aggiungevano 50 parti di clorato di potassa in polvere, e 5 di azzurro di Berlino; questo ultimo a solo ufficio di materia colorante.

I fuscelli intridevansi di questa pasta liquida, la quale stendevasi sopra una lastra di marmo, e vi faceva uno strato sottile affinchè poco vi s'immergessero i solfanelli, e poco ne ritenessero. Seccata questa pasta si accendeva prontamente quando l'estremo del solfanello che ne era caricato fregavasi sopra un corpo rugoso e duro, quale è una carta, su cui si fissava col mezzo di colla, o sabbia, o vetro in polvere.

Le paste fosforiche preparate con clorato di potassa hanno parecchi inconvenienti: il primo è la facilità colla quale hanno luogo esplosioni durante la loro preparazione; il secondo le piccole esplosioni, gli scoppii, i quali si producono quando la pasta fregata viene ad accendersi. Le scintille di fosforo lanciate qua e là spesso cagionavano scottature anche gravi, e metteano paura d'incendio.

Si diminuì questo inconveniente col sostituire la maggior parte del clorato di potassa con nitrato di questa base medesima; egualmente si mescolarono alle paste fosforate ossidi metallici facili a scomporsi, quali sono il biossido di manganese, l'ossido pulce di piombo (PbO^2), il minio.

Ecco una mistura suggerita da Böttger:

Gomma arabica	16 p.
Fosforo	9
Nitro	14
Biossido di manganese	16

Si fa una mucilagine densa della gomma con acqua a temperatura sufficiente perchè aggiungendovi il fosforo questo si faccia liquido. Si aggiungono pure gli altri ingredienti, e si rimesta il tutto insieme fino a perfetta mescolanza.

Ad evitare interamente le piccole detonazioni che si producono nell'accensione delle paste contenenti nitro e clorato di potassa, si adottarono pei fuscelli solforati le seguenti misture (1):

	Pasta con colla	Pasta con gomma
Fosforo	2,5	2,5
Colla forte (3a qualità) . . .	2,0	Gomma 2,5
Acqua	4,5	3,0
Sabbia fina	2,0	2,0
Ocra rossa	0,5	0,5
Cinabro	0,1	0,1

Per fare la mistura alla colla forte si rompe questa in frantumi e si pone nella quantità d'acqua prescritta in vaso chiuso, ed in essa si lascia immollare per 2 o 3 giorni: poi si pone il vaso stesso in un bagno d'acqua, e col calore si procura che la colla perfettamente si stemperi. La soluzione essendo calda a 100°, si toglie il vaso dal bagno d'acqua in cui stava immerso, si colloca sopra un sostegno adattato, poi alla soluzione stessa si aggiunge il fosforo a poco a poco: questo ben presto si strugge; esso deve rimaner sempre coperto dal liquido, e perciò difeso dal contatto dell'aria: si agita continuamente il miscuglio con un bastone guernito di crini ruvidi, e mentre la mistura si raffredda vi si aggiungono la sabbia, l'ocra ed il cinabro. La pasta preparata e bene omogenea si versa in una coppa collocata sopra un bagno d'acqua tenuto a +40° incirca: essa poi stendesi a misura che se ne presenta il bisogno sopra una lastra di marmo o di ferraccio, tenuta tiepida col mezzo d'un bagno-maria sottoposto, e ciò affinchè si conservi liquida. Lo strato che essa forma dev'essere alto solo di 2 o 3 millim., quanto basta perchè l'estremo solforato dei solfanelli immergendovisi ne prenda solo quel tanto che si richiede perchè s'accenda col fregamento.

Quando alla colla si sostituisce la gomma, fassi dapprima a +100° la soluzione acquosa di questa, a cui si aggiunge (tolto il recipiente dal fuoco) il fosforo, che si agita, perchè si converta in emulsione: a questa si uniscono gli altri ingredienti, e si continua a rimescolare finchè la mistura sia fredda. Questa pasta si applica a freddo.

(1) V. Payen, *Précis de chimie industrielle*. Paris 1851, p. 742.

Le fig. 325, 326 mostrano, la prima il vaso di rame A in cui si fa

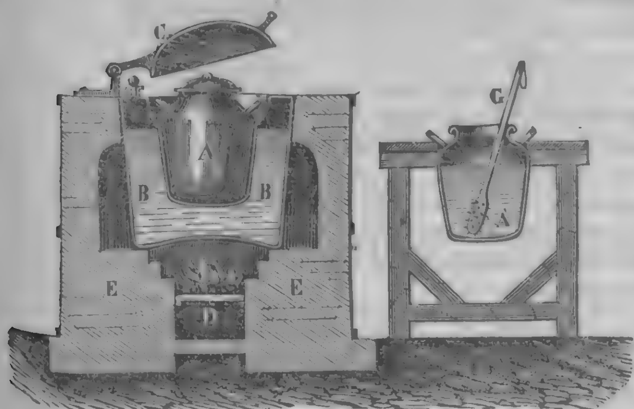


Fig. 325 Fig. 326

la soluzione della colla o gomma nell'acqua. Il bagno-maria B che sta collocato in un forno E, il cui focolare D scalda l'acqua del bagno-maria a +100°. C è un coperchio che copre il vaso A durante l'operazione. La seconda indica il sostegno su cui si colloca il vaso A, mentre si fa la mistura della soluzione di colla o gomma col fosforo e cogli altri ingredienti. G è l'agitatore che serve a rimestare la pasta e renderla omogenea. Evidentemente questi strumenti servono egualmente alla preparazione di qualunque pasta fosforica.

I solfanelli così preparati debbono essere ancora seccati, il che si fa collocando le assicelle che li sostengono primieramente all'aria per alcune ore, poi in una stufa, vale a dire, in luogo dove l'aria si scaldi col mezzo di tubi, nei quali circola vapore d'acqua proveniente da una caldaia collocata esternamente: si evita il riscaldamento a corrente d'aria perchè spesso questa determina l'accensione dei solfanelli. L'essiccazione della pasta con colla procede più rapida di quella della pasta di cui fa parte la gomma.

I solfanelli fosforici solforati, i quali sono i più comuni e di uso più generale, sono notevolmente incomodi per lo svilupparsi dell'acido solforoso durante la loro accensione. Perciò si cercò di rendere il legno facile ad accendersi in guisa che il solfo non fosse più ne-

cessario. A questo risultamento si pervenne immergendo i fuscellini, sottili e ben secchi, in alquanto acido stearico tenuto fuso in una vaschetta di rame stagnato, col mezzo di un bagno-maria a +100°. Lo strato d'acido fuso dev'essere alto 3 millim. all'incirca: i fuscellini vi si tengono per qualche tempo immersi pel loro estremo che deve ricevere la pasta fosforica: il legno s'imbeve d'acido stearico non solo all'esterno, ma all'interno altresì: estratti i fuscellini dall' acido stearico si lasciano raffreddare, poi s'intingono nella pasta fosforica. Questa si compone essenzialmente di fosforo e d'una materia gommosa; vi si aggiunge un ossido metallico ricco d'ossigeno, che rende la combustione più viva. Diamo qui la composizione d'una di queste misture:

Fosforo	3,0 p.
Gomma adragante	0,5
Acqua	3,0
Sabbia	2,0
Biossido di piombo (1).	2,0

Al biossido di piombo puossi sostituire un miscuglio di minio 2 p. ed acido nitrico concentrato 0,5 parti, ossia un misto di nitrato di piombo e di biossido di questo metallo.

Il biossido di piombo è corpo che facilmente cede il suo ossigeno al fosforo: esso tiene qui il luogo del nitro e del clorato di potassa: la pasta così preparata arde senza scoppio, e solo con una viva deflagrazione.

I solfanelli fosforici preparati come dicemmo, spandono all'aria odore spiacevole di fosforo, i più comuni si mostrano perfin luccicanti nelle tenebre; cagione di questi fenomeni è il lento ardere del fosforo pel contatto dell'aria; cosiffatti accendilumi spesso guastano i domestici arredi ai quali essi trovinsi vicini per qualche tempo: così essi anneriscono l'argento, gli oggetti colorati a biacca o sali di rame. Di più essi non si conservano in luoghi umidi, giacchè ben presto essi si coprono d'acido fosforoso (o fosfatico) che attrae dall'atmosfera il vapore acquoso, per guisa che sovente accade che il fregamento ne stacchi la pasta fosforica, e l'accenderli riesca impossibile.

(1) Vedi § 861.

Ad ovviare a questi inconvenienti, si ricorre all'uso di una vernice resinosa, colla quale si copre la pasta fosforica, e per un piccol tratto il fuscellino medesimo. La vernice resinosa forma, evaporandosi l'alcoole che ne è il veicolo, uno strato proteggitore, il quale, tuttochè sottilissimo, toglie al fosforo il contatto dell'aria. Di più la materia resinosa medesima opera come sostanza combustibile che facilita l'accendimento del legno. Così sono preparati gli *accendilumi inodori* (1).

§ **1366**. — **Accendilumi di cera.** — Si preparano stoppini incerati a modo di candeline, che si tagliano della lunghezza di 4 a 6 cent., e per uno dei loro estremi s'intingono in pasta fosforica, accensibile per fregamento sopra una carta resa ruvida per sabbia sottile, o polvere di vetro, che vi si fissa con colla: accesa la pasta è d'uopo collocare la candelina verticalmente, colla parte accesa in alto, perchè la cera fondendosi non venga a spegnere la fiamma. Questi accendilumi non portano solfo. Alla cera si sostituisce per lo più l'acido stearico, od un misto di quest'acido con cera.

§ **1367**. — **Accendipipa, accendisigari ecc.** — La pasta fosforica con cui si preparano i solfanelli fosforici, serve ad innescamento dei così detti *accendipipa, accendisigari* (*fidibus, trésor du fumeur* ecc.). Queste preparazioni debbono soddisfare alla condizione che il vento non le spegna; perciò alla loro confezione servono sostanze le quali ardano vivamente sì, ma senza fiamma, e piuttosto a modo dell'esca focaia. Si preparano, ad esempio, coll'esca focaia stessa piccole lastrelle rettangolari, terminanti ad un estremo in punta, a cui si fa aderire alquanta pasta fosforica: fregata questa su di un corpo aspro si accende, e fa ardere l'esca a cui aderisce. All'esca si sostituisce benissimo carta non collata, ed imbevuta di soluzione di nitrato di potassa, la quale comunica alla carta la proprietà d'ardere con deflagrazione, ed in totalità da punto a punto. Con essa si fanno ora piccoli cartoccini cilindrici (*fidibus*) che ad uno dei loro estremi portano la pasta fosforica; ora coni che all'apice loro sono muniti di una goccia di pasta, e che dalla lor base abbracciano l'e-

(1). *Ohne phosphor geruch.* È questa l'appellazione che danno i Tedeschi agli accendilumi inodori. Alcuni di questi prendono ancora l'appellazione di *wohlriechende*, ossia di buon odore. Apparentemente si preparano con una vernice di resina di benzoino.

stremo del sigaro che vuole accendersi. Alla carta si può sostituire il legno tenero del salcio, del pioppo, il quale facilmente s'imbeve di soluzione di nitro, ed acquista esso pure la proprietà d'ardere a modo dell'esca focaia.

§ **1368**. — La fabbricazione degli accendilumi fosforici è una delle più rimarchevoli applicazioni della chimica alle arti: essa sopperisce ad uno dei più urgenti bisogni della vita; essa ha dato valore ad una sostanza che per l'addietro si trascurava, la parte terrosa delle ossa (fosfato di calce); essa ha dato impiego e sostentamento a migliaia e migliaia di operai che lavorano nelle officine, delle quali il numero va ognora crescendo. Questa fabbricazione sarebbe un trionfo dell'arte moderna se due gravi inconvenienti non l'accompagnassero: 1° speciali malattie, alle quali vanno soggetti gli operai che lavorano la pasta fosforica; 2° facilità di avvelenamenti.

Fra le malattie, che affliggono gli operai delle officine da solfanelli fosforici, si annovera l'ulcerarsi delle ossa della mascella superiore, il corrodersi loro dalla carie. Non entreremo in particolari su questo proposito; sibbene noteremo come il respirare i vapori acidi che emanano dal fosforo, che lentamente si ossida quando si manipola la pasta dei solfanelli, non può che recare danno alla salute: che perciò è cosa indispensabile che le officine si stabiliscano con opportuni sfiatatoi, e tiranti d'aria, coi quali si rinnovi l'atmosfera cui debbono respirare gli operai.

Più grave è il secondo inconveniente di questa industria, l'aver cioè posto tra le mani di tutti il fosforo sotto forma di accendilumi, dotato ancora di tutte le sue proprietà venefiche. I delitti che, o si tentano o si perpetrano col mescere ad alimenti o bevande la materia ignifera degli accendilumi, sono oramai frequentissimi (1). Questo fatto sarebbe dei più deplorabili se non si fosse conosciuto che il fosforo può modificarsi molecolarmente in guisa da rendersi

(1) La pasta dei solfanelli serve benissimo per uccidere i sorci. Si prendano 200 solfanelli comuni, se ne bagni l'estremo fosforato in un bicchiere d'acqua, e col fregamento si procuri di staccarne la composizione fosforica, la quale rimarrà in sospensione nell'acqua; ad essa si aggiungerà farina di granoturco in quantità che basti a fare una pasta alquanto asciutta, a cui sarà bene aggiungere alquanto zucchero.

Questa pasta spande per qualche tempo l'odore caratteristico agliaceo del fosforo, ciò non toglie che i sorci se ne cibino, e poco dopo ne muoiano.

sostanza innocua affatto all'economia animale, e senza perdere la proprietà di accendersi per fregamento, e servire per ciò alla fabbricazione degli accendilumi.

Nel 1849 il signor Schrötter scoperse il fatto interessante, che cioè il fosforo è capace di modificarsi molecolarmente in tale maniera, da rivestire caratteri grandemente diversi da quelli che gli competono nel suo stato naturale, ossia nello stato in cui comunemente lo conosciamo. A questa modificazione nuova del fosforo, dassi il nome di *fosforo amorfo* o *fosforo rosso*.

Era già cosa osservata che il fosforo si colora in rosso quando sta esposto lungo tempo alla luce. Si attribuì il coloramento ad un fatto di ossidazione. Berzelius credette ad una semplice modificazione molecolare del fosforo senza chimica alterazione. Questa opinione venne confermata dallo Schrötter, il quale riconobbe che il fosforo si arrossa anche privo del contatto di corpi, i quali possono cedergli ossigeno. Più facilmente il fosforo passa alla modificazione amorfa quando si sottoponga per qualche tempo all'azione del calore. La temperatura vuol essere superiore a +215°. Tra +240° e +250° questa trasformazione succede rapida, specialmente se sotto l'influenza dei raggi solari. Il fosforo non perde e non acquista nulla in peso. Esso può d'altronde ricondursi ad essere fosforo ordinario collo scaldarlo più fortemente in vaso chiuso, talchè si distilli.

Quando si opera la mutazione del fosforo comune in fosforo rosso, una parte della materia non soggiace alla modificazione. Essa si può separare dal fosforo rosso col mezzo del solfuro di carbonio, in cui il fosforo rosso non è solubile. La purificazione si compie facendo bollire il fosforo rosso con soluzione di potassa. Dopo ciò è d'uopo lavarlo con acqua, poi con acqua leggermente acidula d'acido nitrico, poi di nuovo con acqua pura. Il fosforo così modificato è una polvere amorfa, di colore variante tra il rosso-scarlatto ed il rosso-violaceo, ed il bruno-rosso: la sua densità è 1,964. Si conserva inalterato in contatto coll'aria, è insolubile nel solfuro di carbonio, nell'alcool, nell'etere, nel petrolio. L'olio di trementina bollente ne scioglie una proporzione sensibile. A +260° si cangia in fosforo ordinario. L'ossidazione del fosforo così modificato, nulla alla temperatura ordinaria, non si effettua che presso i gradi +260, e non è compiuta che a +300°. Il fosforo rosso non è luminoso nell'oscurità; si può

fondere col solfo con cui s'incorpora, facendosi liquido esso pure a +230°.

Triturato con clorato di potassa, il fosforo rosso reagisce a temperatura ordinaria, scoppiando e spandendo viva luce: egualmente il fosforo rosso si accende e scoppia quando si tritura con bicromato di potassa: egualmente esso si ossida e si accende quando si tritura e si scalda con protossido di piombo sottilmente diviso, o con biossido di piombo, o con gli ossidi d'argento, o mercurio. Può il fosforo rosso triturarsi senza pericolo collo zucchero e colle materie a questo affini.

Da questa esposizione succinta delle proprietà del fosforo rosso, apparisce, come a ragione già Schrötter prevedesse, che questo corpo avrebbe potuto servire alla preparazione dei solfanelli a fregamento, e che per tale uso si sarebbe preferito al fosforo ordinario, perchè è incapace di lenta ossidazione, e perciò non attrae l'umido atmosferico, e perchè non spande all'aria i vapori d'acido fosforoso perniciosi agli operai.

Le previsioni dello Schrötter vennero poi pienamente confermate dalle ricerche posteriori di Chevallier, di Orfila, e Rigout, e Lassaigne, i quali riconobbero che, oltre alle proprietà surriferite, il fosforo rosso ha ancor quella d'essere assolutamente innocuo quando s'introduca, anche in dose assai gagliarda, nelle vie digerenti: inossidabile, insolubile, il fosforo rosso si comporta nel ventricolo e nelle intestina, siccome materia inerte, che non si assorbe, ma intatta si elimina.

L'idea primitiva di Schrötter, e poi di Chevallier, di sostituire il fosforo rosso al fosforo comune nella fabbricazione dei solfanelli fosforici, fu già attuata da alcuni fabbricanti di questi prodotti. È da desiderarsi che tale sostituzione venga adottata generalmente, perchè si tolga dall'uso volgare e comune una sostanza che tanto facilmente diventa mezzo e strumento di delitti.

POLVERI FULMINANTI.

§ **1369**. — Chiamansi polveri fulminanti quelle che mostrano una grande violenza, una quasi assoluta istantaneità di scomposizione accompagnata da rapido svolgimento di prodotti gasosi, e da scoppio.

Parecchie sono le misture, e parecchi i composti chimici, dei quali già abbiamo accennata la proprietà fulminante, e che se ne mostrano forniti, sia che si riscaldino, sia che si sottopongeno a percussione tra corpi duri. Così il clorato di potassa misto con solfo, dà una polvere che, percossa, esplode violentemente: così si comporta pure un misto di fosforo in polvere e clorato di potassa ecc. Il fulminato di mercurio, quello d'argento, presentano pure i fatti medesimi di prontezza e di violenza di esplosione.

Molti tentativi si fecero per trarre profitto della proprietà esplosiva di così varie materie, le quali parvero convenienti vuoi a costituire da se sole polveri piriche da sostituirsi alla polvere da fuoco ordinaria, vuoi a dare a questa una energia maggiore, ed accrescerne la forza nell'impulsione dei proiettili.

L'esperienza venne ben presto a mostrare come l'istantaneità e la violenza dell'esplodere di cosiffatte polveri, fossero proprietà più nocive che utili, specialmente pel guasto a cui soggiacevano le armi, le quali, per quanto fossero robuste, pur cedevano alla forza dei gas che si generavano nella scomposizione di quelle.

Ecco le principali misture che si proposero, le quali rappresentano la comune polvere da sparo, in cui, o in tutto od in parte, si sostitui clorato di potassa al nitrato:

1°	Clorato di potassa	45,0
	Nitrato di potassa	25,0
	Solfo	15,0
	Segatura di legno (1)	7,5
	Licopodio	7,5
		100,0

2°	Clorato di potassa	50,0	55,0	45,0
	Fiori di solfo	30,0	25,9	30,0
	Carbone tenero	20,0	19,1	25,0
		100,0	100,0	100,0

(1) Legno di *Ramnus frangula*, che i Francesi chiamano *bourdaine*.

3°	Clorato di potassa	10,5
	Nitrato di potassa	64,5
	Solfo	12,5
	Carbone	12,5
		100,0

Tutti questi miscugli debbono prepararsi con grandissimi riguardi: il clorato di potassa non deve triturarsi col solfo, perciocchè ne avverrebbe facilmente un'esplosione. Le materie polverizzate debbono triturarsi insieme, umettate dapprima, con 20 % del loro peso d'acqua.

Come polveri piriche destinate all'impulsione dei proiettili, queste misture hanno, oltre alla troppa istantaneità della combustione, l'inconveniente altresì di generare cloruro di potassio e solfato di potassa, sali i quali non possono essere discacciati dall'arma, e perciò vi cagionano incrostazioni. Alcune di queste misture s'impiegarono, siccome detonanti sotto il cozzo di corpi duri, nell'innescatura delle armi da fuoco. Trovansi ancora in commercio cappelletti, o capsule fulminanti, di fabbriche inglesi, le quali sono caricate con una mistura, i cui materiali essenziali sono il solfo ed il clorato di potassa. Dobbiamo soggiungere, che all'uso di tali misture è assai preferibile quello del fulminato di mercurio, tuttochè non possa mettersi in dubbio che questo corpo lascia ancor molto a desiderare, sia pei pericoli che accompagnano la sua preparazione, sia pel prezzo suo assai elevato.

Della preparazione del fulminato di mercurio già dicemmo nel volume II, § 1100, onde ora più non ci rimane che ad esporre brevemente il modo col quale esso si adopera nella confezione delle esche fulminanti.

§ **1370**. — Le armi a percussione portano, a vece della lumiera o focone delle antiche armi a silice, un caminetto, che si unisce a vite sul fondo della canna, e che è traforato in tutta la sua lunghezza da un canaletto, che deve portare in contatto della polvere da sparo costituente la carica dell'arma, i prodotti gasosi che emergono dallo scoppio della mistura fulminante. Questa perciò s'introduce in un piccolo astucchio di rame, chiamato *capsula* o *cappelletto*, e vi si fissa nel fondo. Il cappelletto si capovolge sul caminetto in guisa che lo ab-

bracci, e lo copra, chiudendone l'orifizio esterno, su cui trovasi perciò applicata la mistura fulminante. La percussione del cane dell'arma, che ha forma di martello, viene a far esplodere la mistura; i gas prodotti passano, come dicemmo, pel canaletto che è scolpito nel caminetto, e vanno ad accendere la polvere.

Nel caricamento dei cappelletti fulminanti non si adopera solo il fulminato di mercurio, ma gli si mescolano ordinariamente sostanze, le quali il rendono più atto, che esso non è, a comunicare l'accensione alla polvere da fuoco. I miscugli sono più o meno disposti ad esplodere, sotto percussioni più o meno gagliarde, secondo la natura e le proporzioni delle materie mescolate.

Ecco alcune di queste composizioni:

1°	Fulminato di mercurio	65,0
	Polverino	35,0
		100,0
2°	Fulminato di mercurio	75,0
	Solfo	12,5
	Carbone	12.5
		100,0
3°	Fulminato di mercurio	70,0
	Amido	15,0
	Solfo	15,0
		100,0
4°	Fulminato di mercurio	60,0
	Carbone	30,0
	Solfo	10.0
		100,0
5°	Fulminato di mercurio	80,0
	Nitro	40,0
		120,0

In queste composizioni d'altronde può variarsi la proporzione degli ingredienti, secondochè più o meno facile si vuole la detonazione.

Il fulminato di mercurio, e gli altri componenti delle misture accennate, si triturano con una macina (*molette*) sopra una tavola di marmo, umettati con una quantità d'acqua che ascende al 20 $^0/_0$ del loro peso collettivo. Questa precauzione rimuove il pericolo di una esplosione; quando questa si producesse in qualche punto della massa durante la triturazione, essa non invaderebbe che la parte che soggiacque alla troppo forte azione meccanica, e non si propagherebbe alla restante materia.

La pasta che si ottiene in tal maniera, omogenea e soda, si deve granulare.

Questa operazione si eseguisce ponendo la pasta ancora molle sopra un crivello a fori sottili, e comprimendola in modo da forzarla a passare pei fori. La pasta sminuzzata in tal maniera s'introduce in una bottiglia di vetro, in cui si agita, imprimendo alla bottiglia un movimento di rotazione. Si ottiene così una polvere a grana fina che si pone a seccare sopra d'un foglio di carta. Così preparata essa serve al caricamento dei cappelletti.

Il modo col quale si fanno i cappelletti con lastra di rame, ed in essi si colloca e si comprime la mistura fulminante, è alquanto complicato: a tal uopo si esige una serie d'operazioni, la cui descrizione ci condurrebbe troppo in lungo. Per noi basterà il dire che ogni cappelletto riceve la sua carica, varia secondo che essi debbono servire ad armi da caccia o da guerra: che in ambidue i casi la carica vi si comprime fortemente, perchè vi rimanga solidamente fissa, nè si possa staccare per agitazioni o scosse: che pei cappelletti da guerra, ogni carica è inoltre coperta da una goccia di vernice resinosa, la quale protegge la materia fulminante dall'influenza dell'umidità.

Questa vernice si fa sciogliendo 500 gr. di resina lacca (gomma lacca) bionda in un litro d'alcoole a 95° dell'areometro centesimale. Fatta la soluzione, la si abbandona al riposo: essa diventa limpida, di colore giallo-chiaro, e si appropria ottimamente all'uso di verniciare cappelletti.

Per applicarla si adopera una specie di pipetta, o tubo di vetro leggermente affilato e ristretto ad uno de' suoi estremi, che se ne riempie, e da cui se ne lascia cadere una goccia in ciascuno dei cappelletti, i quali sono disposti coll'apertura in alto, e gli uni accanto

agli altri. Dopo l'introduzione della vernice, si portano i cappelletti in luogo caldo, dove l'alcoole si evapora, lasciando uno strato resinoso secco sopra la massa della materia fulminante.

Calce (1).

§ 1371. — Nel secondo volume di questo Manuale, ai §§ 551 e seguenti, abbiamo tenuto lungo discorso della calce e delle sue proprietà. Poi ai §§ 565 e seguenti esponemmo le proprietà dei carbonati di calce, riservandoci di trattare in miglior tempo delle applicazioni tecniche di queste sostanze, e delle operazioni industriali che ad esse si riferiscono. Saranno questi gli argomenti sui quali si aggireranno i seguenti paragrafi.

Carbonato di calce.

§ 1372. — La natura ci presenta carbonato di calce in molte e diverse forme, in terreni di formazioni diverse, e ce lo fornisce inoltre più o meno lontano da purezza, onde emergono le diverse specie di calcari, che prendono nomi diversi, e quel che più monta, godono di proprietà diverse, e servono a varii usi.

§ 1373. — **Marmi.** — Prendono questo nome quei carbonati di calce, i quali alla compacità della massa, alla finezza della grana, accoppiano una durezza bastevole perchè si prestino ai lavori d'intaglio, di scoltura, e ricevano colla politura un lustro permanente. La denominazione di marmi è pertanto più artistica che scientifica. Perciò si comprende che di marmi possonsi trovare, e si trovano difatto, in terreni di svariata formazione, ed appartenenti ad epoche geologiche

(1) A questo punto parrebbe opportuno tener discorso della fabbricazione in grande dell'ammoniaca e dei suoi sali: questo argomento tuttavia verrà trattato più opportunamente nella parte di questo Manuale riguardante la chimica organica, alla quale abbiamo pure rimandata la trattazione della fabbricazione del prussiato di potassa giallo e rosso, e dell'azzurro di Berlino.

diversissime. Il nome di marmo si attribuisce puranche a certe rocce, le quali, tuttochè in parte siano costituite da carbonato calcare, contengono tuttavia materie straniere in proporzione non piccola, tali sono i così detti *marmi verdi antichi*, nei quali al carbonato di calce va mescolata la serpentina verde, cagione della bellezza della tinta, per cui essi sono pregiati.

§ **1374.** — Le operazioni del tagliare e del pulire i marmi sono tutte meccaniche. Tagliansi i marmi col mezzo di una sega, che non è che una lama di ferro, sostenuta, come le lame delle seghe a denti colle quali tagliamo i legni, da un'intelaiatura, che la mantiene distesa ed inflessibile. Sorretta per lo più in posizione verticale da funi che si avvolgono sopra pulegge, e che all'estremo libero portano contrappesi che quasi equilibrano il peso dell'intelaiatura e della sega, si colloca questa verticalmente sopra la massa del marmo che vuolsi segare. Il modo con cui essa è sostenuta le permette un movimento di va e vieni, sopra una linea invariabile, che è quella del taglio che si vuol praticare. Collocasi sotto la lama della sega, ed ai suoi lati, alquanta sabbia silicea, che si bagna con acqua in modo da farne una poltiglia molle. Il movimento della lama determina il fregamento dei grani duri di silice sopra la materia più cedevole del marmo, talchè la via percorsa dalla lama ben presto riesce segnata da una incavatura, in cui si affonda la lama stessa e la sabbia ecc. Così continuandosi il lavoro, l'incavatura si fa più profonda, finchè superi tutta la spessezza della massa; a tal punto si stacca una lastra.

Coteste seghe sono spesso messe in moto da braccia d'uomini, più convenientemente da meccanismi mossi dall'acqua o dal vapore. Talvolta parecchie lame sono disposte parallelamente sopra un medesimo telaio, e tagliano dal masso stesso parecchie lastre o tavole parallele.

I lavori d'intaglio e di scoltura sul marmo si eseguiscono con scalpelli di varie forme.

Talvolta ai marmi lavorati si lascia la superficie granosa fina, tal altra essi si puliscono, perchè la loro superficie riesca splendente. La pulitura esige l'impiego di sostanze che più o meno eccedano in durezza la materia del marmo, e servano a distruggere le irregolarità della sua superficie. Usasi a tal uopo fregare il marmo primieramente con una massa di terra cotta dura, quale è, ad esempio, la porcellana non verniciata (*biscuit de porcelaine*). A questa, che toglie le più

rilevanti asprezze, si sostituisce quindi la pomice, a cui si fa succedere lo smeriglio misto con limatura di piombo. La pulitura si fa poi perfetta strofinando la superficie del marmo con rosso d'Inghilterra (*colcotar* o *sesquiossido di ferro*, v. § 724), e finalmente con ossido di stagno e piombo (*potée d'étain*, v. § 888).

L'uso del colcotar non si acconcia al lavoro dei marmi bianchi, i quali si puliscono con cenere d'ossa finissima (*potée d'os*), e coll'ossido di stagno e piombo (1).

§ 1375. — I marmi distinguonsi in 1° marmi semplici; 2° brecce; 3° marmi composti; 4° lumachelle.

1° Diconsi *marmi semplici* quelli che hanno massa omogenea, o quasi omogenea, consistenza e colore uniforme. Variano i colori loro. Onde si distinguono:

a) i *marmi bianchi*, i quali ci rappresentano il carbonato calcare o puro o vicino a purezza. Servono questi a lavori di scoltura, per ornamento di edifizii, e per la statuaria. A quest'ultimo uso si destinano quelli i quali sono di bianchezza perfetta, di struttura confusamente cristallina a lamelle fine ed uniformi (2), semidiafani, duri bastantemente perchè sostengano i lavori d'intaglio anche delicati e sottili. Nuoce alla bellezza di un marmo statuario una troppo manifesta cristallizzazione della massa; nociono poi grandemente le macchie che talvolta vi si producono o da vene di quarzo, o di clorite, o, quel che è peggio, da noccioli anche piccoli di pirite. I Greci aveano in gran pregio il marmo bianco che essi estraevano dall'isola di Paros, tuttochè di tinta alquanto giallognola, e talvolta troppo lamellare. Essi trassero pure un marmo statuario dal monte Pentele presso Atene, cui perciò chiamarono *marmo pentelico*, di cui son fatte parecchie tra le statue più lodate di autori greci dell'antichità. Rinomatissimi sono da remoti tempi i marmi bianchi statuarii che si estraggono dai monti del Carrarese, e che servono, per dir così, agli scultori di tutto il mondo per l'esecuzione delle opere loro.

(1) Talvolta si adopera di marmorai una soluzione di allume per rendere più pronta la pulitura. Con essa inumidiscono le materie colle quali essi strofinano il marmo. La pulitura procede per tal modo più rapida, ma riesce meno durevole, talchè l'acqua la appanna e la macchia.

(2) I marmi bianchi così costituiti mostrano frattura analoga a quella di un pane di zucchero: onde vennero detti *marmi saccaroidei*

Non tutte le vene tuttavia forniscono un marmo di egual valore: alcune il danno bellissimo ed ottimo pel lavoro, ma spesso deturpato da macchie: altre ottimo pel lavoro, e compatto, e duro, e pregiato pel volume dei massi omogenei che se ne staccano, benchè di tinta meno pura: in altri luoghi s'incontra spesso il marmo con noccioli quarzosi, e cristalli purissimi di questa sostanza. Non manca pure una sorta di marmo di Carrara che all'aria aperta ed in clima asciutto, facilmente si sfascia e si sgrana. Gli scultori scelgono i pezzi più o meno pregiati, secondo l'importanza del lavoro che essi debbono eseguire.

Egualmente rinomato fu il marmo bianco di Luni, anche presso gli antichi scultori greci, i quali pare il preferissero al loro marmo pentelico.

Non difetta di marmi bianchi il Piemonte: una vena ne fu altra volta coltivata a Pont nel Canavese, e di quel marmo si eseguirono alcuni monumenti non dispregevoli che esistono nella nostra capitale. Le montagne poi che stanno a ponente di Pinerolo, contengono esse pure marmo bianco, tuttochè poco conveniente alla statuaria, perchè per lo più attraversato da vene bigie o verdognole.

b) i *marmi neri*, fra i quali citeremo come prezioso il marmo nero antico, o marmo di Lucullo, di cui pregevolissima è la tinta schiettamente nera.

c) i *marmi gialli*, quali sono il giallo antico, il giallo di Siena.

d) il *rosso*, che dicesi *griotta d'Italia*.

Tutti questi marmi colorati sono tanto più stimati, quanto più la loro tinta è uniforme e vivace, ed esente da macchie o fessure.

I marmi di colore uniforme mostrano bene spesso la loro massa attraversata da vene o strisce di diverso colore; essi prendono allora il nome di *marmi venati*. Fra questi più rimarchevoli sono il bianco a vene bigie, azzurre, rosee, violacee. Tale è, ad esempio, il marmo di Valdieri, detto anche *bardiglio* o *marmo bigio*, che è a fondo bianco, con vene bigie più o meno scure; il nero, a vene bianche, chiamato *grande antico*; il *Portore*, a fondo nero schietto, con vene giallo-dorate: questo, che prende il nome dal Porto-Venere, regione dove si trovano le vene più stimate che lo forniscono, si estrae pure anche dalle isole Palmeria, Fina e Finetto. Esso riceve una bellissima pulitura, in cui spiccano vivacissime le vene giallo dorate. Un marmo simile a questo si scava pure a Pomassio ed a Cosio (Oneglia). Il

rosso a vene o strisce di colore più o meno fosco. Il giallo venato, quale è quello di Siena, conosciuto sotto il nome di *marmo di Montacuti*, che è giallo con vene nere volgenti talvolta al porporino.

2° *Le brecce.* — Chiamansi con tal nome quei marmi, i quali sono costituiti da un aggregamento di masse di forme e di colori diversi, riuniti insieme da un cemento calcare, ovvero da una massa di colore presso a poco uniforme, divisa in pezzi o masse minori da vene che attraversano in tutti i sensi.

Distinguonsi le brecce dalle *broccatelle*, pel piccol volume delle diverse masse che in queste ultime si trovano unite insieme. Le brecce e le broccatelle prendono poi nomi diversi, specialmente in dipendenza del colore loro dominante.

3° *I marmi composti.* — Risultano questi da una pasta di carbonato calcare, in cui si trovano incastrate materie straniere, le quali formano nella massa principale, ora vene bizzarramente dirette, ora macchie o noccioli. Questi marmi si designano ancora da alcuni col nome di *brecce*. Tali sono, ad esempio, il *verde antico*, il *verde di Susa*, il *verde di Firenze*, i quali sono in gran parte costituiti da materia serpentinosa che s'infiltrò in una massa di carbonato di calce saccaroideo, che prese colore dalla materia straniera che lo penetrò. Tale è pure il marmo verde (detto impropriamente *breccia verde*) di Levante (Bonassola), che ha fondo rosso, pezzato di verde e bianco. Tali sono il *marmo campano* ed il *marmo cipollino* ecc., i quali sono colorati, e prendono aspetto particolare da mescolanza di mica, che ora vi è disseminata uniformemente (cipolino), ora vi forma vene e strisce (marmo campano).

4° *I marmi lumachelle*, il cui nome ne esprime chiaramente il principale carattere, quello d'essere fatti da una congerie di conchiglie che appartennero a molluschi, od anche da nidi di zoofiti, o polipi, che o confusamente riuniti, od insieme connessi con un cemento calcare più o meno omogeneo, mostrano, quando si tagliano, forme e disegni che rappresentano gli spaccati degli animali e delle spoglie loro.

Tra questi marmi annoveriamo quello che ha fondo nero e macchie di lumachine bianche, coniche, a cui si dà il nome di *drappo funebre* (*drap mortuaire*): la lumachella di Narbona; quella di Astracan rimarchevole pel colore giallo delle conchiglie: il nostro *marmo di Gassino*, che è una roccia tutta formata di conchiglie le

une alle altre strettamente congiunte quasi senza cemento frapposto. A questi marmi si riferisce la *pietra stellaria*, formata dalla riunione di gran numero di spoglie di polipi o madrepore, le quali, tagliate verticalmente all'asse loro, formano altrettante macchie a guisa di stelle.

Questi marmi adopransi per usi diversi, secondo il prezzo loro, le loro tinte, l'aspetto vario, ed anche la maggiore o minore loro durezza. I più pregiati destinansi all'adornamento dei pubblici edifizii, od alla confezione di arredi domestici di lusso. Tali son quelli, che per ricercatezza di colore, rivali dei bellissimi già conosciuti dagli antichi, furon detti *marmi antichi*, tuttochè alcuni ancora al presente si scavino. Tali sono le lumachelle più eleganti pei colori dell'iride riflessi dalle sezioni dei molluschi che stanno nella massa loro, e che prendono il nome di *lumachelle opaline*, le quali assai rare e pregiate non si trovano che in piccoli pezzi, e lavorate e pulite servono come pietre preziose nella confezione dei monili, e degli adornamenti donneschi.

§ 1376. — **Alabastri.** — Con questo nome si designano i carbonati di calce, i quali si generarono per concrezione, come già dicemmo generarsi gli stallattiti e gli stallagmiti nelle grotte calcari (§ 570). Gli alabastri presentano nella loro struttura manifesti indizii della loro genesi: infatti essi sono tutti formati di strati concentrici gli uni agli altri sovrapposti; la quale struttura, unita alle varietà dei colori degli strati stessi, dà a questi prodotti naturali grandissimo pregio, e li rende stimati come materie grandemente appropriate all'adornare i pubblici e privati edifizii.

Preziosissimo sovra ogni altro è l'alabastro di colore bianco volgente al giallo, semitrasparente, con vene di bianco più schietto e latteo, a cui si dà il nome di *alabastro orientale*. A questo si accosta l'*alabastro a vene*, che dicesi pure *marmo onice* o *marmo agata*, che pregiasi assai quando ha tinta gialla di miele, con vene più scure, struttura compatta, talvolta quasi fibrosa, nel qual caso esso prende l'aspetto lucente della seta. Altri alabastri diconsi *macchiati*, quando vi si trovano mescolati svariati colori (1). Usavano gli antichi l'alabastro

(1) Pregiato presso di noi è l'alabastro di Busca (valle di Macra), di cui si adornarono parecchi pubblici monumenti della nostra capitale. Raro è che se ne rinvengano masse di gran volume, quindi è che gli artefici per lo più l'adoperano

bianco, semitrasparente, di aspetto latteo, a far lampade, onde si adornavano i loro tempii.

§ 1377. — I carbonati calcari finora descritti prendono i loro colori da ossidi metallici, e specialmente le tinte rosse più o meno vivaci, e le gialle, hanno origine dal sesquiossido di ferro. I verdi sono per lo più colorati dalla materia delle serpentine, o della mica, di tinta spesso verdognola. I marmi neri ripetono il colore loro da materia bituminosa.

§ 1378. — **Pietre calcari.** — Con tal nome, o più semplicemente con quello di *calcari*, s'indicano i carbonati di calce che non hanno la durezza dei marmi e degli alabastri. Incontransi assai frequenti cotesti carbonati, i quali ora mostrano evidenti i caratteri di prodotti di sedimenti operati dalle acque, ora sono costituiti dall'accozzamento d'infinite conchiglie di natura svariata. Spesso ancora le pietre da calce si mostrano sotto forma di ciottoli rotolati ecc. Ben sovente s'incontrano strati di calcare alternanti con altri strati di argilla o di gesso. Questi calcari, che più non possono considerarsi come mezzi di adornamento degli edifizii, non sono tuttavia meno utili; essi si adoprano come pietre da costruzione, ovvero si calcinano, o, in altri termini, si scompongono col calore; così essi forniscono le calci diverse che si adoprano come mezzo con cui si uniscono insieme i materiali da costruzione.

Alle *pietre calcari* dobbiamo riferire le *pietre litografiche*, le quali sono una specie di carbonato di calce compatto, amorfo, a frattura concoidea, di colore giallo-chiaro, o bigio più o meno fosco. Uniforme nella sua massa, si taglia tuttavia in lastre piane più o meno alte. È esso nel novero dei calcari formati per sedimento, e di questa formazione sono indizio i numerosi resti di piante e di animali che s'incontrano ad esso compagni.

Le pietre litografiche traevansi altra volta esclusivamente dalla Baviera e dalle miniere di Papenheim sulle sponde del Danubio, e

in intarsiature, tagliandolo a lastre sottili applicando queste convenientemente le une accosto alle altre, con accurate commessure. È mirabile la varietà, non solo dei colori dei diversi strati che compongono questo alabastro, ma della loro struttura altresì, trovandosi fra le vene amorfe e vivacemente tinte di rosso più o meno fosco, altre vene quasi interamente bianche trasparenti e di struttura cristallina.

si conoscono generalmente sotto il nome di *pietre di Monaco*. Al presente si conoscono in Francia, e si lavorano ottimi calcari che si prestano benissimo alla litografia. Il Piemonte ne possiede esso pure nella così detta Riviera di Levante presso la Spezia. Ritorneremo su questo argomento nei paragrafi, nei quali descriveremo succintamente i procedimenti di litografia.

§ **1379**. — **Creta** (*craie* dei Francesi) è una massa di carbonato di calce di frattura più o meno fina, granosa, o terrosa; talvolta tenera, talvolta alquanto dura; ora bianca, ora volgente alquanto al giallo od al bigio. Costituita essenzialmente da carbonato di calce, raramente essa va esente da mescolanza di alcun poco di argilla e sesquiossido di ferro, e talvolta ancora di grani di arena quarzosa. Forma la creta depositi di grande estensione, segnatamente in Francia nel così detto *bacino di Parigi*, e tutto intorno ad esso, e stendendosi in parecchie province, mostrasi sulle sponde della Manica a Calais, nel Jutland, nel Seeland, ed in Inghilterra, dove forma ancora abbondanti depositi, specialmente nelle contee di York, Sussex ecc.

Sono rimarchevoli i depositi di creta per la frequenza di spoglie d'animali impietriti, e di masse assai voluminose e di forma svariata di silice piromaco. È poi singolare l'osservazione di Ehremberg, dalle quali risulta che la creta non è che un aggregato d'innumerevoli scheletri calcari di crostacei microscopici, ai quali stanno mescolati infusorii (molluschi) impietriti (silicizzati).

La creta è sostanza, che per la poca sua aggregazione, per la facilità con cui colla levigazione si purifica dalle materie straniere che le sono mescolate, e per la sua bianchezza, riceve alcune importanti applicazioni.

La purificazione della creta si eseguisce sempre col mezzo della levigazione: perciò essa si tritura e s'impasta con acqua in quantità bastevole perchè essa si converta in una liquidissima poltiglia, che si abbandona al riposo per qualche tempo, finchè si giudica essere le parti più pesanti e grossolane riunite in sedimento al fondo del vaso: allora si decanta la parte liquida, la quale, per continuato riposo, abbandona la creta in forma di pasta molle, che, per la sua plasticità, si presta ad essere conformata in piccoli cilindri, od in grossi pani che hanno la forma di parallelepipedi ad angoli smozzati, o di mammelle, che si pongono quindi a seccare. Così si preparano quei prodotti commerciali che i disegnatori, i colorai conoscono sotto

i nomi di *matite bianche*, *bianco di Spagna*, di *Bongival*, di *Troyes*, di *Meudon*. Talvolta la creta non si sottopone a purificazione, e quale essa è si tritura con acqua e s'impasta in pani: essa allora contiene una proporzione assai ragguardevole di materie straniere, le quali si sarebbero eliminate col procedimento di levigazione che descrivemmo.

La creta, nel suo stato naturale, si compone da

Silice	19
Carbonato di magnesia	11
» di calce	70
	100

La creta lavata è assai più pura, e non contiene più che

Silice	4
Carbonato di magnesia	8
» di calce	88
	100 (1)

La creta serve a molti usi. Come carbonato di calce, essa si adopera nella fabbricazione delle acque minerali carboniche, poichè come tutti i calcari fornisce acido carbonico quando si scompone col mezzo d'un acido, il solforico ad esempio: s'impiega come carbonato di calce nella preparazione della calce grassa, e della calce idraulica artificiale, siccome vedremo tra poco. Come materia colorante s'impiega la creta in sostituzione di altri bianchi nella pittura a fresco, nella decorazione degli appartamenti, nella fabbricazione delle carte impresse; i colorai e verniciatori adoprano questa sostanza unita a colla nel preparare i legni che si dispongono a ricevere l'indoratura ecc. L'uso più frequente e più consueto della creta è la fabbricazione delle matite bianche (*crayons blancs*), delle quali si valgono i pittori per abbozzare i loro disegni, i matematici per scrivere o disegnare sulla lavagna ecc.

La creta posta sotto il dardo del cannello aeridrico, o meglio a gas idrogeno ed ossigeno, si fa splendente di luce bianchissima ed

(1) Beard.. *Minéralogie appliquée aux arts.*

abbagliante: onde la sua applicazione alla illuminazione dei fari, al microscopio solare ecc. (v. § 190).

§ **1380**. — **Marna calcare.** — Sotto questo nome si comprendono quelle argille calcari, nelle quali il carbonato di calce si trova predominante: questa pertanto non differisce dalle marne argillose, che per l'abbondanza del carbonato calcare, che in queste ultime scarseggia. È la marna calcare un terreno di sedimento; forma strati di frattura terrosa, di colore vario, ora bianco-giallastro, ora colorato in rosso più o meno scuro, od in nero. Denso per lo più quando si incontra nella sua giacitura, esposto alle influenze dell'acqua e dell'aria, e specialmente al gelo dell'inverno ed allo squagliamento nella primavera, si sfascia e si polverizza. Assorbe questa sostanza assai facilmente l'acqua, e quando è secca, immersa nell'acqua, sibila per isvolgimento rapido di bollicine gasose, che sono d'aria che, essa come corpo poroso, avea condensata nella sua massa.

La marna calcare trattata con acido cloridrico debole vi si discioglie con effervescenza, lasciando un residuo insolubile di silicato di allumina, misto talvolta con sabbia (marna sabbiosa, *marne sableuse* dei Francesi). Col riscaldamento la marna calcare fornisce acido carbonico, e si muta in calce viva, la quale per lo più possiede le proprietà delle calci idrauliche. Se la calcinazione si fa ad alta temperatura, facilmente essa si scorifica per semivetrificazione.

È la marna calcare nel novero dei terreni che più acconciamente si prestano alla vegetazione: essa si scava in parecchie regioni a solo oggetto di trasportarla in luoghi dove si mesce al terreno troppo argilloso e difettante di calce, perchè ne migliori la qualità. Al quale uso può servire anche molto acconciamente una marna calcare sabbiosa, la quale meglio che la sola marna toglie alle argille quella troppa compacità, che è loro difetto, quando debbano servire all'agricoltura.

§ **1381**. — **Dolomite.** — Già abbiamo fatta menzione di questo carbonato doppio di calce e di magnesia (§ 605), ed abbiamo accennate le composizioni che esso presenta. Molti sono i carbonati calcari amorfi, molte le pietre da calce, le quali si possono considerare siccome dolomiti più o meno abbondanti di carbonato di magnesia. Trattati con un acido, questi doppi carbonati forniscono acido carbonico ed un misto di sali di calce e sali di magnesia. Parecchi calcari dolomitici si adoprano in Inghilterra per la preparazione del solfato di magne-

sia, il quale può considerarsi come prodotto accessorio della fabbricazione delle acque carboniche, quando a produrre l'acido carbonico si scompongono i calcari magnesiaci col mezzo dell'acido solforico.

I calcari dolomitici calcinati forniscono un misto di calce caustica e di magnesia. Vedremo quale sia l'influenza della magnesia sopra la natura delle calci.

Dalle cose esposte finora facilmente si comprende, quanto grande sia l'importanza del carbonato calcare, che in così svariate maniere ci è largito dalla natura, e come le sue varietà soddisfino a molti dei bisogni della nostra vita sociale, e prestino materia a svariati procedimenti industriali.

Calci e Cementi.

§ **1382.** — Il carbonato di calce, qualunque sia la sua provenienza, qualunque sia la forma che esso riveste, ci si mostra instabile sotto l'influenza del calore. Già dicemmo come questa proprietà del carbonato di calce sia quella appunto mercè cui esso si presta alla preparazione della calce viva, o calce caustica che dir si voglia, per uso dei laboratorii. Il medesimo procedimento, ossia la calcinazione o cottura, è pur quello col quale ci procuriamo la calce come materiale da costruzione.

L'impiego della calce nell'arte dell'edificare è da tutti conosciuto. È noto come la calce viva bagnata con acqua si scaldi più o meno, pel fatto del suo combinarsi coll'acqua, e come essa si rigonfii e si sfiorisca cadendo in polvere. La temperatura che si mostra nella calce che si idrata, come è segno di chimica combinazione, così è in ragione della maggiore o minore purezza della calce. Le materie straniere all'ossido di calcio non concorrono alla produzione di questo fenomeno. Egualmente sta in connessione colla maggiore o minore purezza della calce, il rigonfiamento, il *lievitare* (*foisonnement* dei Francesi) che in essa si osserva dopo l'idratazione: alcune calci prendono un accrescimento di volume grandissimo, mentre altre solo si screpolano e si polverizzano senza prendere volume sensibilmente maggiore.

La calce idratata, ridotta in poltiglia (*grassello*) per addizione di sufficiente quantità d'acqua, è impiegata nelle costruzioni siccome cemento, o mezzo col quale si consolidano e si fanno aderenti tra loro le pietre, naturali od artificiali che siano: usasi per lo più mescolata con sabbia in proporzione variabile, ovvero con materiali di speciale natura che ne modificano le proprietà (pozzolane). Le calci non avrebbero utilità in questa loro applicazione, se non fossero capaci di prendere durezza, e fare una massa coerente colle pietre, tra le quali esse s'interpongono. L'indurirsi delle calci è fenomeno che merita d'essere specialmente studiato. Le une infatti s'induriscono allorquando si trovano circondate dall'aria (*calci aeree*); in luogo sommerso nell'acqua non prenderebbero durezza: le altre invece si induriscono sotto l'influenza dell'acqua, sottratte anche interamente al contatto dell'aria (*calci idrauliche*), e queste si acconciano a costruzioni in seno all'acqua, alle quali le prime non potrebbero servire: poi le calci idrauliche non si mostrano tutte egualmente pronte all'indurirsi, ma mostrano gradi diversi di questa loro proprietà, talchè naturalmente si distinguono, tuttochè con non rigorosa esattezza in *mediamente idrauliche, idrauliche ordinarie ed eminentementi idrauliche;* alle quali ultime tengon poi dietro quelle calci che in circostanze opportune sono capaci d'indurimento istantaneo, le quali si designano sotto il nome di *cementi idraulici (ciments)*. Queste proprietà diverse delle calci sono in relazione colla composizione delle pietre che le forniscono; e le conoscenze chimiche che si hanno al presente posero in luce bastantemente chiara questa relazione, perchè conoscendosi la natura e le proporzioni dei componenti di una pietra calcare, tosto si possa giudicare dell'indole della calce che se ne potrà ottenere. E v'ha di più, le esperienze istituite sopra le calci naturali, e le osservazioni dalle quali risultarono le connessioni tra la loro composizione e la loro maniera di comportarsi, hanno condotto a questo mirabile risultamento, che siasi trovato il modo d'imitare coll'arte le calci idrauliche ed i cementi, accozzando a disegno, ed in convenienti proporzioni, quei materiali, che la natura stessa unì nelle calci idrauliche e nei cementi naturali.

§ **1383**. — Dicemmo già da principio che si trovano in natura carbonati di calce o puri, o poco lontani dalla purezza. Tali sono, ad esempio, i marmi bianchi statuarii, tali alcune pietre da calce, la creta (tolte le materie silicee ecc.). Per lo più nei calcari s'incontrano

altri materiali, come il carbonato di magnesia, la silice, il silicato d'allumina, il sesquiossido ed il protossido di ferro, il sesquiossido di manganese, il protossido di manganese, l'acqua, e materie organiche. Se si consultano le analisi delle pietre calcari, si osserva come questi materiali diversi si trovino in esse in variabili proporzioni, il che apparirà più chiaro nel seguito.

La calcinazione induce nelle pietre da calce la modificazione essenziale, consistente nel discacciare l'acido carbonico dal carbonato di questa base, la quale perciò diventa capace di reagire coll'acqua, coll'aria, coi materiali stessi coi quali essa trovasi, vuoi naturalmente, vuoi ad arte mescolata. La calcinazione scompone i carbonati di magnesia, di protossido di ferro e di manganese: converte la prima in magnesia caustica, e fa inoltre che i protossidi di ferro e di manganese si convertano in sesquiossidi.

In parecchi calcari trovasi contemporaneamente un composto di silice e di allumina, riconoscibile facilmente quando disciogliesi la massa loro entro acido cloridrico debole a freddo, od entro acido acetico. I carbonati di calce, di magnesia, dei protossidi di ferro e di manganese si disciolgono prontamente; resta una materia insolubile, chè è essenzialmente formata di argilla o silicato di allumina, a cui ben sovente trovasi ancora in mescolanza più o meno notevole proporzione di silice non impegnata in verun composto. Finalmente nelle calci trovansi eziandio i due ossidi basici i più gagliardi, la soda e la potassa, in proporzioni variabili. La presenza di queste due basi nelle pietre calcari, e perciò nelle calci che ne provengono, fu inavvertita o trascurata da coloro che fecero uno studio, d'altra parte diligente, di questi materiali. Causa di ciò la loro proporzione sempre non molto ragguardevole, e la preconcetta opinione che la loro presenza non fosse di momento per ispiegare i fenomeni che si presentano nell'impiego delle calci. Le esperienze di Kuhlmann dimostrarono manifestamente, che dalla lisciviazione delle calci caustiche ottenute dalla scomposizione di pietre calcari di svariata natura, ottengonsi soluzioni nelle quali trovansi, insieme ai cloruri di sodio e di potassio, costantemente la soda e la potassa allo stato di causticità (1).

(1) È osservazione antica, che quando si fratta la calce viva con acqua e' si estingue, e quindi si prepara con essa l'acqua di calce, le prime porzioni di soluzione che si ottengono (acqua di calce prima) sono assai più alcaline delle sus-

Onde è che la composizione delle calci può presentare, quanto al numero dei componenti, casi variatissimi, dei quali il più semplice sarà quello di un carbonato di calce purissimo (spato d'Islanda), ed il più complicato conterrà ad un tempo i seguenti componenti:

1° Carbonato di calce
2° Carbonato di magnesia
3° Carbonato di protossido di ferro
4° Carbonato di protossido di manganese
5° Quarzo o sabbia
6° Silicato di allumina
7° Potassa e soda (cloruri, silicati ecc.)
8° Sesquiossido di ferro e di manganese
9° Acqua
10° Materie organiche (bituminose).

§ **1384.** — L'operazione della calcinazione consiste essenzialmente nello scomporre il carbonato di calce col mezzo del calore. Questo fatto, volgare assai, merita tuttavia una particolare attenzione. Il carbonato di calce, scaldato a calore rosso-scuro, non si scompone; perchè ciò avvenga è mestieri che lo si sottoponga a calore rosso-vivo. Vedremo in seguito, che la temperatura a cui le calci si preparano, vuol pure essere regolata secondo la composizione delle medesime. Il carbonato di calce, tuttochè disposto a scomporsi quando si porta a temperatura conveniente, si mostra tuttavia restìo e stabile allorchè si trova rinchiuso in uno spazio circoscritto, da cui non possa liberamente estricarsi l'acido carbonico. È cosa dimostrata dall'esperienza di Hall, che pezzi di carbonato di calce chiusi ermeticamente entro tubi, possono soggiacere al calore di un forno da porcellana, e portarsi a fusione, senza mai perdere del loro acido carbonico (1).

Sperienze di Faraday e di Gay-Lussac fecero pur conoscere, che

seguenti (acqua di calce seconda). Kuhlmann appoggiandosi a ricerche sue proprie attribuisce la maggiore alcalinità dell'acqua prima alla presenza della soda e della potassa.

(1) I geologi trassero partito di questo fatto per spiegare come nel regno minerale s'incontrino carbonati di calce, i quali soggiacquero ad elevatissime temperature.

il carbonato di calce arroventato in uno spazio circoscritto, e da cui l'acido carbonico non possa liberamente estricarsi, si scompone solo parzialmente, finchè cioè lo spazio tutto sia riempiuto d'acido carbonico, poi resiste al calore senza più oltre scomporsi. Un'atmosfera d'acido carbonico che circondi il carbonato di calce ne impedisce la scomposizione: per l'incontro una corrente gasosa che scorra sopra la pietra calcare mentre questa si scompone, ed in cui, per quanto è possibile, si faccia tenue la proporzione dell'acido carbonico, rende l'estricamento di questo gas assai più facile. È poi mezzo efficacissimo per accelerare la conversione del carbonato di calce in calce viva il condurvi sopra una corrente di vapore acquoso.

Quanto alle materie organiche, le quali si rinvengono nelle calci, esse, per lo più d'indole analoga ai bitumi, si danno sovente a conoscere nelle pietre calcari stesse all'odore che da esse si tramanda quando vengono riscaldate. Durante la cottura coteste materie si distruggono, cosicchè spesso si presenta il caso che pietre da calce, le quali crude, si giudicherebbero impurissime, si riconoscono poi dopo la cottura come quasi esenti da impurità.

§ **1385.** — Gli apparecchi nei quali si calcinano le pietre da calce non sono sempre i medesimi: e variano secondo i luoghi e le loro esigenze, secondo la natura dei combustibili, ed anche secondo che maggiori o minori sono i capitali che si possono consacrare a questa industria.

Il più semplice forno da calce, quello che ha per così dire una forma primitiva e rudimentale, consiste in una fossa praticata nel suolo, per lo più nel pendìo stesso della collina, da cui si estraggono le pietre calcari. Fra queste scelgonsi le grosse, colle quali si costruisce un vôlto, non molto alto, che scorre lungo tutta la fossa, seguendo la pendenza della collina, e va a terminarsi alla parte più elevata della fossa. Lo spazio compreso tra il pavimento della fossa ed il vôlto serve di focolare e di cammino insieme; in esso perciò si fa il fuoco destinato a cuocere la calce, e per esso camminano i prodotti della combustione. Sopra il vôlto si ammucchiano e si accatastano le pietre calcari ridotte in pezzi sempre minori, quanto più essi si trovano lontani dal vôlto. La fig. 327 mostra la disposizione che si dà alle fornaci da calce presso a Torino, appiedi del colle di Soperga e luoghi circostanti. Le parti della fossa vi sono corroborate da un muro a secco; la bocca è pure formata da costru-

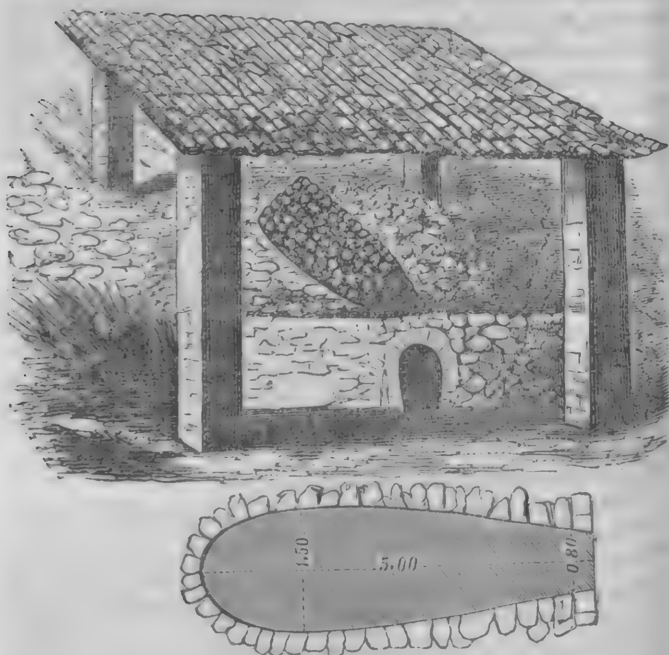


fig. 327

zione in muratura. La sezione orizzontale è per lo più ovale col diametro longitudinale di metri 5, col maggior diametro trasversale di m. 1,50, la bocca vi è larga 0,80. Le fornaci da calce sono talvolta all'aperto, ma per lo più si coprono con una tettoia.

Le pietre calcari assettate ed unite, come dicesi a secco, e senza verun cemento, irregolari di forma e perciò alla rinfusa collocate le une sulle altre, lasciano vani ed interstizii, pei quali si può fare strada l'aria bruciata che trascina i prodotti della combustione. Così essendo costrutta la *fornace da calce*, si fa sotto il vôlto di essa il fuoco che deve scomporre la pietra calcare. Usasi in tali fornaci il combustibile vegetale, cioè fascine di legno giovine, e per lo più di

quercia o di castagno; non si cerca per questa operazione che il legno sia secco, che anzi l'esperienza dimostrò essere conveniente l'adoperare legni alquanto verdi ancora. È pratica di alcuni di spruzzare d'acqua il combustibi'e che si arde nella fornace, o gettare acqua in questa a misura che la cottura procede; questa pratica viene a conferma dell'influenza favorevole del vapore acquoso nella scomposizione del carbonato di calce. Compiuta la cottura si abbandona la fornace a raffreddamento, poi la calce ne viene estratta.

Questa maniera di cuocere la calce non esige che tenuissime spese di costruzione, e sarà sempre seguìta ogni qualvolta si tratterà di preparare calce in luoghi, nei quali non v'ha molta consumazione di questo materiale, e dai quali questo prodotto non può, per le distanze e le difficoltà dei trasporti, inviarsi alle città dove abbondano i consumatori.

§ 1386. — Alle fornaci che descrivemmo si sostituiscono spesso le seguenti, di costruzione più stabile, e perciò più acconce a produzione più continuata.

La figura 328 indica lo spaccato della fornace, la quale, siccome scorgesi, è un edifizio costrutto sul pendìo della collina, da cui si estraggono le pietre calcari. Il vano della fornace è di sezione orizzontale circolare; ampio assai a mezzo della sua altezza, ristringesi alquanto verso il basso, e più in alto, dove apresi con una bocca che serve al caricamento. Le pareti della fornace sono costrutte per lo più con le medesime pietre da calce che si lavorano, non cementate, ma solo accuratamente sovrapposte le une sulle altre, in guisa che la costruzione riesca bastantemente soda: alla parte inferiore della fornace v'ha praticata una porta *d*, ovvero un'apertura assai ampia, per la quale si può penetrare nella parte inferiore della fornace, e per la quale s'introduce il combustibile, e si estrae la calce dopo la cottura.

Il caricamento si fa costruendo dapprima nella fornace una specie di rozza volta *cc*, su cui quindi si collocano pezzi grossi di pietra calcare, e quindi procedendo verso l'alto pezzi sempre minori finchè si giunge alla bocca, dove si forma un piccol cumulo *a* di frantumi. Giova inoltre che nel caricare il forno si pongano nella parte centrale i pezzi maggiori, e nella parte periferica i minori, poichè presso le pareti il calore si fa meno intenso che nel centro, causa il riscaldamento delle pareti medesime. La carica essendo com-

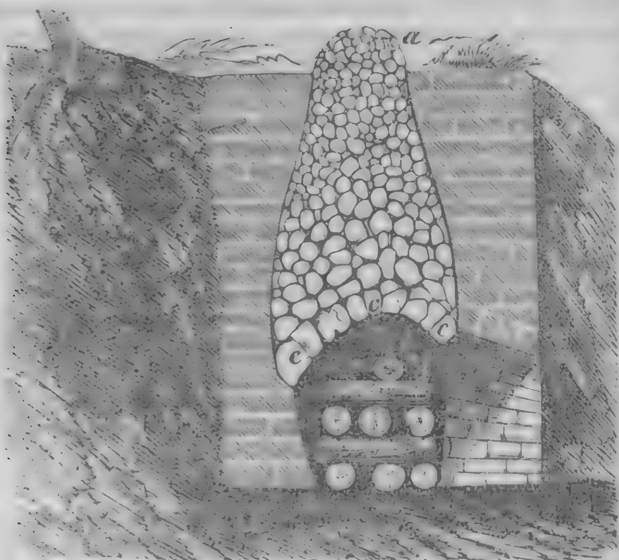


fig. 328

piuta si accende il fuoco nel cavo della fornace al di sotto del vôlto, dove si accatastano legna, le quali si rinnovano, talchè il fuoco vi si faccia continuo. Il riscaldamento vuol essere condotto gradatamente, dolce in principio: se tosto si desse gran forza al fuoco, si correrebbe il pericolo di determinare un rapido cambiamento di volume delle pietre calcari che formano il vôlto, e lo scompaginamento di queste, le quali talvolta si screpolano, cagionando la rovina di tutta la carica, il che obbligherebbe a ricominciare l'operazione.

In questo primo periodo i prodotti della combustione, raffreddati in contatto delle pietre, producono un denso fumo che si fa strada per la bocca del forno tra le pietre che vi formano il cumulo. Poi, riscaldata la carica, tutto scompare il fumo, e la combustione si fa compiuta. Il fuoco vuol essere continuato finchè la scomposizione siasi operata anche nella parte superiore della carica, e la calce vi sia resa caustica. Le pietre calcari perdono del loro volume per la

cottura; perciò a misura che questa procede scorgesi abbassarsi il cumulo che sovrasta alla bocca della fornace. L'operazione essendo terminata si cessa il fuoco; chiudesi per lo più la porta del forno con un muricciuolo, e si abbandona la calce al raffreddamento finchè possibile riesca l'estrarla: la qual cosa si pratica abbattendo il muricciuolo, penetrando nella fornace pel vano che servì di focolare, smuovendo con un palo di ferro i pezzi di calce che formano il vôlto della carica, e facendone cadere alcuni pezzi, ai quali tosto tien dietro la carica intera, che, estratta dal forno, si pone in magazzino asciutto, o tosto s'invia ai luoghi di consumazione.

Questo modo di lavoro ha, siccome si scorge, alcuni inconvenienti. Primieramente l'intermittenza del lavoro, in secondo luogo una consumazione ragguardevole di combustibile pel solo oggetto di riscaldare le pareti del forno, consumazione la quale si rinnova ad ogni operazione che, raffreddato il forno, s'incomincia.

La forma dei forni che abbiamo descritti è, se vuolsi, favorevole al concentramento del calore, a cagione del ristringersi della sua capacità verso la bocca: ma l'altezza della carica ha ciò malgrado questa necessaria conseguenza, che le pietre calcari che costituiscono il vôlto, e stanno collocate in vicinanza del focolare, trovinsi cotte assai prima che il rimanente della carica abbia perduto l'acido carbonico, il che vale specialmente per le pietre, le quali si trovano verso la bocca. Aggiungiamo che la pietra da calce che sta nel basso del forno si rinviene spesso, per troppo forte e continuato riscaldamento, non solo resa caustica, ma anche semivetrificata (bruciata), inconveniente questo che difficile riesce di evitare allorquando si cuociono pietre da calce che contengono silice o silicati.

È facile lo scorgere, che i forni da calce costrutti, come fu detto, con pietre non cementate, debbono facilmente dissestarsi, onde se economica è la loro costruzione, frequenti ne debbono d'altra parte essere le riparazioni. Inoltre se l'essere il forno collocato sul pendìo della collina, e ad essa appoggiato, rende facile il trasporto della pietra calcare al medesimo, non è men vero che le pareti del forno stesso, pel contatto della terra, umida sempre, debbono partecipare di questa umidità, e rendersi difficili a riscaldarsi.

§ 1387. — Questi inconvenienti si evitarono costruendo i forni isolati con pareti robuste e ben connesse, con materiali di buona qualità, cioè con mattoni comuni nella parte esterna, refrattarii nella parte

interna che deve trovarsi a contatto della carica. La parte inferiore di questi forni venne munita di graticola perchè si adattasse alla combustione di combustibili fossili e di torba.

La figura 329 rappresenta uno di questi forni: la bocca scorgesi più ristretta che nel forno precedente; la cavità del forno è elittica; la carica è ancora sostenuta da un vôlto formato con le pietre calcari stesse da cuocersi: il focolare vi è munito di graticola, la quale qui è formata di sbarre di ferro, ma è spesso un vôlto fatto di mattoni collocati gli uni accanto agli altri in modo da lasciar vani che diano adito all'aria, che deve alimentare la combustione. Forni di questa fatta non esigono più così spessi ristauri come i precedenti; in essi si bruciano combustibili di natura qualunque, mentre i precedentemente descritti non servono che quando si adopera il legno (1).

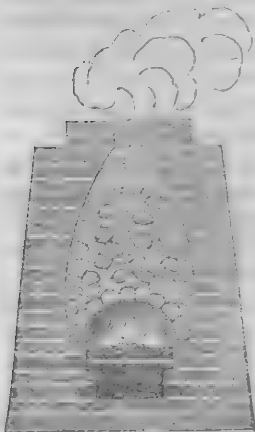


Fig. 329

§ **1388.** — I forni da calce che finora abbiamo descritti si acconciano all'impiego dei combustibili, i quali bruciano con fiamma lunga, che penetrando attraverso alla carica, la può riscaldare quasi uniformemente, benchè essa sia alta assai.

Nei paesi, nei quali è comune combustibile l'antracite, sorta di carbone (minerale) che arde lentamente, e senza fiamma, usasi dare alle fornaci da calce la forma di un cono tronco rovesciato: nella parte inferiore di cui si fa un mucchio di legno, poi sovr'esso si dispone uno strato orizzontale di antracite, a cui si sovrappone uno

(1) In alcuni luoghi ai forni da calce si dà forma conica colla base in alto, e coll'apice troncato in basso, dove si fa il fuoco sotto una volta praticata nella carica: questa forma non deve essere molto favorevole alla regolarità della cottura, essendochè nella parte superiore dove il calore già riesce meno gagliardo, questo trovasi costretto a dilatarsi e sperperarsi sopra una maggior quantità di pietre da calce. Una forma quale è quella della fig. 329 è certamente la migliore per forni che lavorino intermittentemente.

strato di pietra calcare, e così si va mano mano caricando finchè si giunge alla bocca del forno, su cui si fa ancora un cumulo di calce e carbone, che d'alquanto ne superi gli orli. Una porta non molto ampia praticata nella parte inferiore del forno serve ad accendere la carica, a dare aria che alimenti la combustione, e, terminata la cottura, all'estrazione della calce viva (1). La combustione procede lentamente dal basso della carica verso l'alto, a poco a poco la invade tutta, finchè tutto il carbone siasi consumato.

Non è a dirsi che questo modo di forni e di lavoro, se si appropria all'antracite, può seguirsi altresì quando si possa disporre di qualunque altro combustibile minuto, sia esso lignite, o carbone vegetale o torba, purchè l'afflusso dell'aria si moderi convenientemente a norma della maggiore facilità di combustione del combustibile. — Sono questi i primi forni, nei quali vediamo disporsi a strati alternativi la pietra da calce ed il combustibile. Questo modo di caricare i forni ha vantaggi ed inconvenienti. Esso torna vantaggioso per la maggiore regolarità con cui si può operare la cottura, purchè regolare si faccia il caricamento: ha il vantaggio, che quando il forno è acceso, non v'è più mestieri di curarsene, essendochè la combustione procede regolare di per sè: esso ha per l'incontro l'inconveniente di fornire una calce impura per mescolanza di ceneri, le quali talvolta grandemente abbondano, come quando si impiegano le antraciti o le ligniti molto impure.

§ **1389.** — Il lavoro dei forni che descrivemmo è, come quello dei precedenti, intermittente, soggetto perciò ad una perdita di calore, a cui si cercò di ovviare, e con felice riuscita, modificando alquanto la forma dei forni, e rendendo il loro andamento continuato.

Le figure 330, 331 mostrano un forno di questa fatta. La prima ne fa scorgere la sezione orizzontale sulla retta BC, la seconda la sezione verticale sulla retta AB.

Scorgesi dall'ispezione di queste figure, che il forno in complesso rappresenta un edifizio di forma cubica, solidamente costrutto con mattoni e pietre da taglio; la cavità interna, che serve appunto di fornace, è munita d'una *camicia*, o rivestimento fatto con mattoni

(1) Comunissimi sono questi forni da calce nella nostra valle d'Aosta e nella Savoia, paesi che abbondano di antraciti non di assai buona qualità, le quali tuttavia si appropriano bene alla cottura delle calci.

refrattarii. Essa rappresenta uno spazio conico, colla base rivolta in alto, coll'apice troncato in basso: quivi la cavità diventa cilindrica. La parte conica *abcd* ha 4 m. di diametro alla sua parte più ampia; ha 4 metri di altezza, misurata dal centro della sua base superiore al centro della base opposta; la parte cilindrica del forno ha m. 1,66 di diametro, è alta m. 0,66. Nel mezzo di questa parte del forno è fissa solidamente una pietra di *grès*, o d'altra materia di molta durezza, inalterabile pel calore, che ha forma di cono essa pure, alta 0,80, ed avente alla base diametro di 0,75. Essa è solidamente fissa nelle fondazioni del forno.

Fig. 330

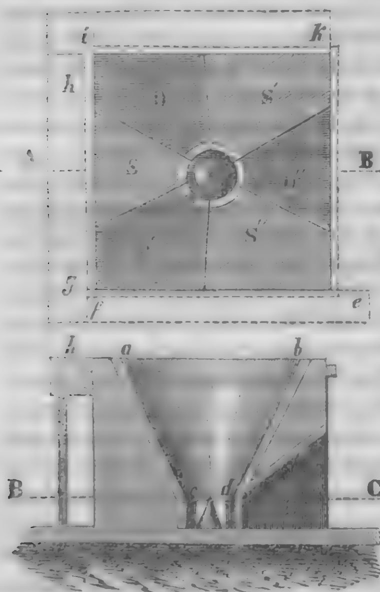


Fig. 331

Tre aperture o porte D D′ D″ sono disposte simmetricamente intorno alla parte cilindrica del forno, e vi danno accesso: hanno esse all'esterno l'altezza di metri 2,66, ed all'interno di soli metri 0,66 — la maggior loro larghezza è di metri 2,66, la minore di 1,00; ciascuna poi è divisa in due aperture minori, che hanno altezza di metri 0,50, e larghezza di metri 0,40, e ciò col mezzo di una colonnetta in pietra silicea (*grès*), che sostiene d'altronde il mezzo dell' architrave a margini sporgenti, di cui è provveduta ciascuna delle tre aperture: restano tra le dette aperture i massicci S S′ S″, che sostengono i vôlti, e sui quali si appoggia l'edifizio intero. Corre tutto all'ingiro intorno all'orlo superiore del forno una galleria *efghik*, formata da travi, sostenuta da colonne di legno. Ciò per rendere facile l'opera del fornaciaio, che deve introdurre le cariche nel forno.

Usasi in questi forni combustibili minuti, quali ad esempio il litantrace magro, il coke, le antraciti ridotti a frantumi. La pietra calcare deve rompersi in pezzi, che non eccedano gli 8 o 10 centimetri di larghezza e lunghezza, e 4 o 5 centimetri di spessezza. È d'uopo che essi non si adattino gli uni agli altri, ma lascino libero spazio pel passaggio della fiamma.

Il caricamento si fa collocando dapprima intorno alla pietra centrale qualche fascio di legno ben secco, che si ricopre con 5 ettolitri di combustibile (litantrace), che forma, disposto sul legno, un primo strato; sovr'esso si fa uno strato di 3 ettolitri di pietra da calce in pezzi minuti; poi si continua il caricamento facendo letti alternativi di combustibile e di pietra da calce, quelli alti 3 centimetri, questi 16 centim. Si continua così il caricamento fino alla parte superiore del forno. Allora si accende il legno alla parte inferiore, per le aperture sopra descritte; il fuoco propagasi attraverso alla carica, e si comunica successivamente ad alcuni degli strati sovrapposti. A misura che il combustibile va consumandosi e si approssima agli strati superiori, scorgesi la carica abbassarsi. Quando si riconosce che il fuoco è gia presso allo strato più alto, copresi questo a sua volta di uno strato di 3 centimetri di combustibile e 16 di nuova pietra da calce. Giovando che il lavoro si faccia continuo, è d'uopo togliere dalla parte inferiore del forno la calce che già fu cotta, sostituirne ad essa altra da cuocere, caricandola dalla parte superiore. Perciò col mezzo di uncini o sbarre di ferro si fanno cadere da ogni porta del forno 6 ettolitri di calce già cotta: quest'operazione determina la discesa della carica: allora si versano entro il forno, per la bocca superiore, 5 ettolitri di combustibile, sui quali si versano 18 ettolitri di pietra da calce. Dopo 20 minuti si traggono ancora 6 ettolitri di calce, e si rinnova la carica dall'alto colle medesime proporzioni di carbone e di pietra. Dopo 2 ore e mezzo si traggono dal basso 18 ettolitri di calce, e si fanno tosto due strati sull'alto, ciascuno con 5 ettolitri di carbone e 18 di pietra. Dopo un altro intervallo di 2 ore e mezzo, si traggono nuovamente 18 ettolitri di calce, e si versano nel forno 7 ettolitri e mezzo di carbone, e 23 di pietra; e finalmente nell'intervallo di 6 ore, ed in due fiate, si traggono 36 ettolitri di calce, ai quali si sostituiscono 2 cariche di 9 ettolitri di combustibile, e 26 ettolitri di pietra. Così la produzione di calce in 24 ore riesce di 108 ettolitri di calce, colla consumazione di 42 ettolitri di litan-

trace. Col medesimo forno si possono in 24 ore ottenere 120 ettolitri di calce cotta, purchè si facciano 2 cariche che superino gli orli del forno, e formino perciò sovr'esso un cumulo elevato.

Il lavoro di questo forno richiede l'opera di 4 operai di giorno, e di uno di notte.

A riconoscere l'andamento della operazione si esamina la natura della calce che si estrae; se con essa s'incontrano pezzi non cotti, si accresce alquanto la proporzione del combustibile; se per l'incontro trovansi pezzi, che mostrino segno di troppo forte riscaldamento, anneriti, e come scorificati alla superficie, la proporzione del combustibile vuole essere scemata (1).

§ **1390**. — La continuità del lavoro che si ottiene da fornaci così costituite è certamente un vantaggio che deve procurare economia di combustibile. La forma conica tuttavia non è quella che possa procurare il più utile impiego del calore, di cui d'altronde una parte si disperde alla bocca del forno stesso, a cagione della sua non ragguardevole altezza.

I forni a calce a lavoro continuo prendono molto vantaggiosamente la forma elittica od ovoidea più o meno allungata, e ristretta in alto, la qual forma in alcuni diventa quasi cilindrica, siccome si scorge nella fig. 332, la quale rappresenta lo spaccato di un forno continuo, che può tuttavia, quando si voglia, convertirsi in forno a lavoro intermittente. Il corpo di questo forno è, come scorgesi, costrutto molto solidamente: la cavità che serve alla cottura della calce ha la forma di una lunga manica cilindrica per la metà sua superiore, e che per l'inferiore va restringendosi fino in *d*, dove trovasi una graticola formata di spranghe di ferro mobili. Sopra questa v'ha uno spazio *ee*, che chiu-

(1) Abbiamo tolta la descrizione di questo forno da calce, e dell'andamento dell'operazione continua che si eseguisce, dell'opera del signor Payen (*Precis. de chimie industrielle*, Parigi 1851). Vedemmo in Savoia (St-Gingolph) sulle sponde del lago di Ginevra, accanto a molti forni da calce a lavoro intermittente, ed alimentati con legna di faggio o di quercia, due forni di grandi dimensioni a lavoro continuo, i quali non differiscono da quello che descrive il signor Payen, che per l'aver essi una sola apertura di scaricamento. Si cuoce in cotesti forni una pietra da calce modicamente idraulica, piuttosto compatta; il combustibile che vi si consuma è l'antracite delle vicine montagne. Non abbiamo dati nè sulla quantità di lavoro che si fa in quei forni, nè sulla consumazione del combustibile.

desi con una porta dalla parte che riguarda verso A, che è una volta per cui si ha accesso alla parte inferiore del forno, e per cui la calce si estrae. In alto questo forno si restringe in una bocca assai angusta, che si tiene per soprappiù chiusa più o meno da un coperchio c, durante la calcinazione della pietra calcare. BB è una camera che sovrasta alla bocca del forno, nella quale tiensi la pietra da calce, e si riscalda mercè la temperatura, che vi si mantiene sensibilmente elevata durante il lavoro: in questa camera entrano i gas prodotti dalla operazione della cottura, e si lanciano poi nell'atmosfera per la cupola *h*. C, è una porta, per la quale si introduce in BB, vuoi la pietra calcare, vuoi il combustibile.

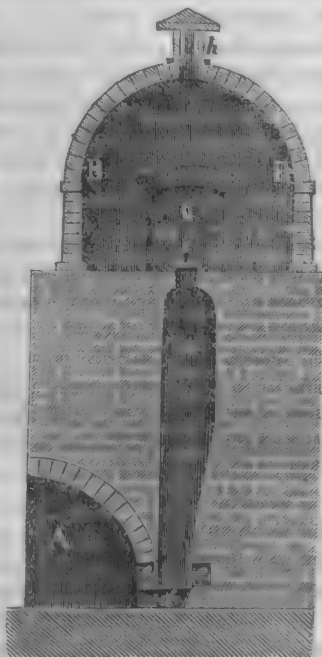


Fig. 332

Si comincia pertanto dal fare un fuoco di puro combustibile sopra la graticola: sovr'esso si versa un sottile strato di pietra calcare, poi alquanto combustibile ancora, e nuovamente calce, ecc., e così si continua la carica finchè il forno è pieno fino alla bocca. Il coperchio c modera l'andamento della operazione, chiudendo più o meno la bocca. Dopo 6 ore incirca dal principio dell'operazione si ha già compiutamente cotta la calce della parte inferiore della carica, ed essa si estrae dalla porta *e*: la carica discende allora nel forno, e nuova materia (strati alternanti di pietra e carbone) si sostituisce dall'alto.

Nei forni a calce a lavoro continuo è cosa a cui debbe porsi mente, la proporzione delle ceneri che si fornisce dai combustibili. Quando questi sono ricchi di materie terrose, specialmente se facili a scori-

ficarsi, la calce riesce grandemente imbrattata, e quando vuolsi mondarla, si provano perdite nel prodotto (1).

Il forno, che abbiamo descritto or ora, può servire alla cottura della calce anche nel caso, in cui il lavoro continuo non fosse possibile. Infatti sopra la porta *ee* si costruisce una volta con pietra da calce da cuocersi, e sovr'essa si carica la pietra medesima in pezzi minori, finchè il forno ne è riempiuto: poi sulla graticola si fa un fuoco, introducendo il combustibile per la porta *ee*. Le ceneri cadono nello spazio che è sotto la graticola, e che fa l'ufficio di ceneraio. Terminata la cottura, si toglie la graticola, si spazzano le ceneri, e rotta la volta, si fa cadere la calce, e si estrae per la porta e per l'apertura A.

§ **1391**. — L'inconveniente osservato nei forni a lavoro continuo, ed a strati alternantisi di combustibile e di pietra, di fornire calce che si mesce colle ceneri, e può per esse alterarsi, con una perdita di una frazione del prodotto, si evita nei forni che siamo per descrivere, nei quali il combustibile non si mesce alla calce, ma arde in focolari collocati a lato della parte inferiore del forno; in questo solo penetra la fiamma, la quale basta abbondantemente a determinare la scomposizione della pietra. Lo spaccato di un forno di questa maniera si scorge nella fig. 333. A è un focolare, munito di graticola e cammino B, il quale si divide in tre bocche CCC, che si aprono ad eguali distanze entro la capacità del forno, in cui per ciò penetra la fiamma del combustibile. D è una porta o bocca inferiore, aperta di contro al focolare, ed a livello del piano inferiore del forno; per essa si estrae

(1) Questa è regola generale che soffre le sue eccezioni, specialmente in virtù di circostanze locali, le quali costringono ad impiegare talvolta nei forni a lavoro continuo combustibili assai ricchi di materie terrose. Il pericolo delle scorificazioni non è sempre egualmente da temersi. Se la cottura si fa a non molto alta temperatura le ceneri restano disgregate e facili a separarsi dalla calce, specialmente se questa conserva la sua coesione. Moderando convenientemente l'andamento dell'operazione, proporzionando la quantità del combustibile all'effetto che si debbe ottenere, si possono impiegare nei forni continui tutti i combustibili facili a frantumarsi, anche quelli che si rammolliscono per l'azione del calore come i litantraci; e quelli che occupano grande spazio perchè leggeri, quali sono le torbe. Le fornaci a calce idraulica artificiale che si trovano nelle vicinanze di Parigi sono a lavoro continuo, scaldate con litantrace grasso: altre (a Essonne, ad esempio, presso la torbiera che colà si coltiva) sono scaldate con torba.

la calce già cotta. La figura mostra la forma del forno, il quale ter-

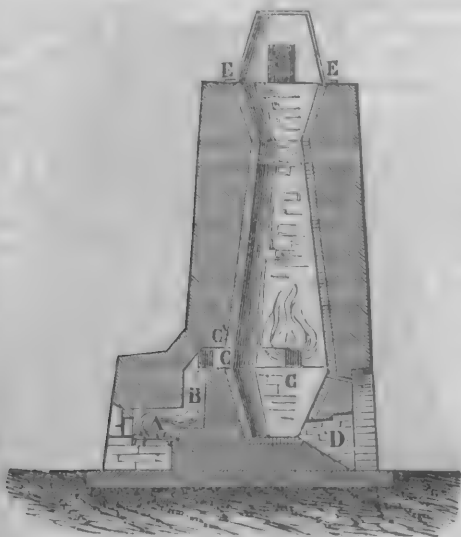


Fig. 333

mina superiormente in una cupola EE, che talvolta si aggiunge, affine di attivare il tirante dell'aria, e perciò la combustione. La porta G serve ad introdurre la pietra da calce nella bocca del forno.

Per incominciare il lavoro si fa una volta di pietre calcari nella parte inferiore del forno, ad altezza corrispondente a quella dell'apertura D, e si compie la carica con pietra da calce: si fa sotto la volta predetta, e nell'apertura stessa D, un fuoco bastevole perchè si porti a calore rosso la pietra da calce fino all'altezza delle bocche CCC. Allora si sospende il fuoco in D, e si comincia a farne nel focolare A. Tosto la fiamma penetra nell'interno del forno, e continua l'opera della cottura. Rotta la vôlta in D si estrae la calce cotta, poi ad intervalli convenientemente distanti si continua l'estrazione: la carica discende, e nuova pietra da calce si versa dall'alto, ecc.

§ **1392.** — Terminiamo l'esposizione dei procedimenti di cottura della calce, col descrivere un forno a lavoro continuo, ed a focolari

laterali, che dalla regione in cui primieramente si stabilì, prese il nome di forno di Rudersdorff (1).

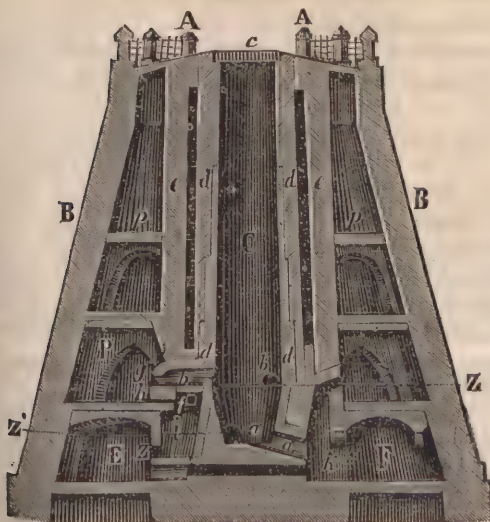
Le due figure 334 e 335 rappresentano, la prima uno spaccato verticale, la seconda due spaccati orizzontali del forno alle due altezze Z' e Z. Le medesime lettere indicano gli oggetti stessi.

La cavità interna di questo forno rappresenta due coni tronchi opposti per la base: il cono superiore assai più lungo dell'inferiore mostra così poco divario tra il diametro suo inferiore ed il superiore, che quasi si direbbe cilindro più che cono. L'inferiore per l'incontro, più breve del superiore, colla base rivolta in alto, si stringe notevolmente verso il suolo del forno. Il cono superiore ha il suo maggior diametro = m. 2,50, il minore (superiore) 1,90. La sua altezza è di 12 metri. — Il cono inferiore è alto m. 2,20. Il forno è rivestito internamente per un'altezza di m. 7,80 sopra il maggior diametro, da un intonaco (camicia), che è in *d'd'*, di mattoni refrattarii, ed in *dd*, e per tutta l'altezza, di mattoni ordinarii. Il descritto rivestimento è separato dal massiccio della costruzione *ee* da uno spazio annulare, che segue tutta l'altezza del forno ed è riempiuto di ceneri, e serve al doppio scopo di scemare la dispersione del calore, e di impedire che il dilatarsi della parte interna, che sente l'azione diretta del calore, si faccia sensibile al rimanente dell'edifizio. L'esterna parte del forno è fatta da un muro esagonale BB inclinato, in guisa da presentare la forma di una piramide regolare a 6 lati, troncata alla sua parte superiore. In corrispondenza di 3 dei lati del forno, e simmetricamente disposti, trovansi 3 focolari *bbb*: ciascuno è munito di un vôlto di mattoni refrattarii *gg*, sotto cui si colloca il combustibile sostenuto da graticola formata di due lastre traforate di terra cotta, e che si appoggiano sopra un arco *ff*. L'apertura esterna dei focolari è munita di porte di ferro. Il canale *h*, che trovasi sotto la graticola, fornisce la corrente d'aria che alimenta la combustione: sotto la graticola v'ha lo spazio *ii*, che serve a raccogliere le ceneri; esso è chiuso in *z* da una lastra di ferro, tolta la quale le ceneri cadono nello spazio EE, da cui si tolgono dopo il raffreddamento.

Negli spazii compresi fra i tre focolari, trovansi tre aperture *aaa*,

(1) Luogo nella pianura che è presso a Berlino, dove si trovò uno strato di pietra calcare. Il forno che descriviamo prepara pressochè tutta la calce che si richiede per le costruzioni della suddetta capitale.

Fig. 334



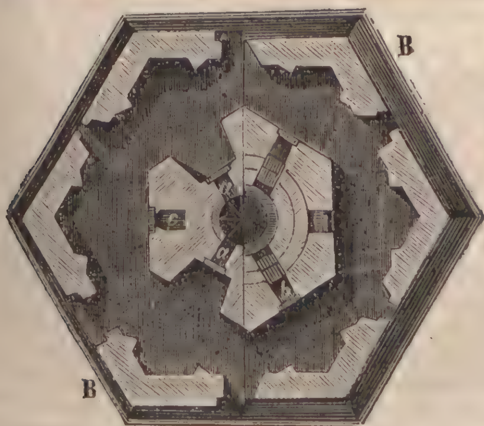


Fig. 335

col mezzo delle quali si estrae la calce giunta a perfetta cottura. Il

pavimento di queste aperture è inclinato dal centro del forno verso la parte esterna, e munito di creste verticali, che partono dal centro, e divergono a guisa di raggi verso la periferìa: la qual disposizione favorisce l'uscita della calce cotta quando si estrae dal forno. Le aperture *aaa* sono provvedute di lastre di ferro, che le chiudono a modo di porte, e che non si rimuovono che quando si deve procedere all'estrazione della calce; eseguita questa operazione, ripongonsi esse in sito, e se ne chiudono le connessure con argilla. Senza questa precauzione, troppa aria sarebbe fornita al forno, che già bastantemente ne riceve dalle tre aperture *bbb*. — Dinanzi a ciascuna delle aperture *aa* è un canale o cammino verticale *k*. Esso è destinato a determinare una corrente d'aria ascendente; così l'estrazione della calce cotta ancora calda riesce meno penosa per gli operai.

L'estrazione della calce da questo forno è continuata, e così continuato dev'essere il caricarlo dall'alto; perciò si fa in modo, che alla sua bocca facilmente pervengano dalla cava carretti carichi di pietra calcare già ridotta in pezzi, e preparata alla cottura. Questo servizio si fa molto acconciamente sopra piccoli cammini di ferro, che girano intorno alla bocca, i carri vi pervengono pieni, e se ne rimuovono dopo che si vuotarono: per maggior sicurezza degli operai si circonda la bocca del forno con una lastra annulare *c* alquanto sporgente a modo di sponda, ed esternamente si munisce l'edifizio con una balaustrata robusta. Quando il forno deve accendersi, al cominciare cioè del lavoro, se ne riempie la cavità con pietra calcare fino all'altezza delle bocche dei focolari *bb*, poi si riempiono di combustibile le aperture d'estrazione *aa*, ed il fuoco vi si fa continuato, finchè le pietre sieno portate a perfetta cottura: allora si riempie il rimanente del forno con pietra calcare, e si comincia il fuoco nei focolari. Questo primo caricamento del forno debbe farsi con precauzione, cioè non gettandovi la pietra calcare dalla bocca, ma calandovela con casse o cesti, che giunti al basso si vuotano; così a poco a poco si riempie tutta la capacità del forno, poi la carica si compie accumulando alquanta pietra sull'orifizio, facendovi un mucchio alquanto alto. Coll'estrarre calce dal basso, la carica discende; ad ogni estrazione che si fa, si aggiunge dall'alto nuova pietra calcare: l'estrazione della calce cotta si fa ogni 12 ore; essa fornisce da 20 a 24 tonnellate di calce cotta.

Tra il muro esterno ed il corpo del forno rimane, come scorgesi dalla figura, uno spazio assai grande, il quale riesce diviso in 4 piani ed in camere da vôlti ed archi, che d'altronde danno solidità all'edifizio. I due piani inferiori servono alle operazioni descritte; gli altri servono a dimora degli operai, ed anche a magazzini di combustibile (1).

In questi forni bruciasi il legno pel cominciamento del lavoro, poi comunemente la torba.

§ **1393**. — L'uso dei forni, che abbiamo descritti, è incontestabilmente vantaggioso, e sarà sempre da raccomandarsi allorchè si tratta di provvedere di calce una grande città, in cui molte costruzioni annualmente si eseguiscano, ed assicurino uno smercio del prodotto in calce caustica, il quale, siccome vedremo, non può conservarsi lungo tempo senza che perda delle sue qualità. In forni di così gran mole la sospensione del lavoro cagionerebbe una perdita ingente di calore: oltracciò i successivi riscaldamenti e raffreddamenti non potrebbero che produrre guasti nelle sue pareti.

Vedemmo come nel lavoro dei forni da calce si adoprino combustibili di natura svariata assai; vegetali e fossili, cioè legni, torbe, antraciti, litantraci secchi e grassi, ecc. Con tutti si potrà ottenere buon risultamento, purchè si adatti il loro impiego alla speciale struttura dei forni, e purchè la loro quantità si proporzioni alla quantità di lavoro che si deve eseguire, ed essenzialmente altresì al loro potere calorifico. La consumazione del combustibile d'altronde deve ancora essere soggetta a variare secondo la natura della pietra calcare che si lavora: vedremo infatti tra poco, che alcune di queste, non solo non richieggono forte riscaldamento, ma soffrirebbero per

(1) Il forno che descrivemmo ha solo tre focolari; si comprende tuttavia, che il numero di questi può farsi maggiore: così dei quattro forni a calce che sono costrutti a Rudersdorf, due hanno solo tre focolari, uno ne ha quattro, un'altro ne ha cinque. A ciò non si impone limite che dall'ampiezza del forno, la quale tuttavia non può essere indefinita, perchè le parti centrali della carica non restino troppo discoste dai focolari. In alcune officine inglesi si hanno forni analoghi al descritto, ma con due bocche soltanto per l'immissione della fiamma, che proviene da due focolari alimentati con litantrace. Nel Piemonte un solo forno a modo di quelli di Rudersdorf venne costrutto per la cottura delle calci: esso appartiene ad una società per la costruzione di una via ferrata. Le sue dimensioni sono gigantesche.

questa cagione un'alterazione, che le renderebbe o inette, o poco acconce a servire. Le calci più pure son quelle che impunemente si possono portare ad elevatissime temperature. La maggiore o minore secchezza delle pietre calcari deve pure avere influenza sulla consumazione del combustibile, onde il seccare la pietra da calcinarsi coi calori perduti del forno dovrebbe considerarsi come pratica conveniente. La qual sentenza parrebbe a prima giunta non essere in armonia con quanto dicemmo superiormente, accennando alla utilità del vapore acquoso nel favorire la scomposizione del carbonato di calce. Chiunque tuttavia consideri il modo, col quale procede la calcinazione nei forni a lavoro continuo, e diremo anche nei forni intermittenti, facilmente comprenderà che la pietra, tuttochè introdotta umida nei forni, non conserva per lungo tempo l'umidità sua, ma la perde almeno in massima parte prima che venga a scaldarsi a tal segno che la scomposizione sua prenda cominciamento. Si suppone infatti, che l'acido carbonico si separi dalla calce a temperatura di presso a poco $+800^{\circ}$. Così essendo la cosa, è chiaro che il vapore acquoso non potrà influire per nulla sull'andamento della cottura della calce, la quale avviene dopo il suo disperdimento: onde l'impiego delle pietre bagnate, o naturalmente umide, si riassume in un inutile sciuparsi di una notevole quantità di calore. Più ragionevole è quanto praticano i fornaciai, che brucian la calce nelle fosse, i quali di quando in quando gettano alquanta acqua nel focolare stesso, sicchè il vapore acquoso, insieme a' prodotti della combustione, si faccia passaggio attraverso alla massa di calce durante la cottura. Così almeno la perdita di calore cagionata dall'evaporarsi dell'acqua ha un compenso nell'acceleramento della operazione. Nei forni a lavoro continuo, ed a focolari laterali, gioverebbe disporre sotto le graticole serbatoi contenenti acqua, la quale per l'irradiamento di calore a cui soggiacerebbe si convertirebbe lentamente in vapori, e passerebbe per mezzo alla carica coi gas generati dal combustibile. Del resto badisi a questa circostanza, che l'uso del legno, della torba, ed in generale di tutti i combustibili, che rappresentano la fibra legnosa, genera come ultimi prodotti della loro combustione l'acido carbonico misto con una quantità di vapore acquoso non dispregevole (1). Si aggiunga, che non meno utile del vapore acquoso,

(1) La fibra legnosa si può considerare come essenzialmente formata da

per favorire lo scomporsi del carbonato di calce, è la presenza di un gas, che non sia acido carbonico; e che tra i materiali gasosi, che percorrono tutta la carica durante la cottura, v'ha pure l'azoto dell'aria atmosferica, il quale rappresenta $^4/_5$ del volume di questa, e che nei prodotti della combustione conserva la medesima relazione di volume coll'acido carbonico (di 4:1), essendochè l'ossigeno convertendosi in acido carbonico non cangia volume. Ond'è che l'acido carbonico, prodotto dalla combustione nei focolari, deve trovarsi grandemente diluito per la mescolanza con l'azoto e col vapore acquoso. E ciò che diciamo dei combustibili rappresentanti la fibra legnosa, dobbiamo pur dirlo dei combustibili fossili idrogenati, ligniti, litantrace, i quali contengono abbondevole proporzione di idrogeno, che oltre al produrre una corrispondente proporzione di vapore acquoso, deve porre in libertà un volume d'azoto 4 volte maggiore di quello che esso prende di ossigeno per la sua combustione. A conclusione pertanto di queste riflessioni, diremo che il calcinare pietre da calce umide, e più ancora il bagnarle prima che si introducano nei forni, non deve probabilmente produrre altro effetto che il danno della perdita di una notevole quantità di calore: che per l'incontro sarà più utile pratica il seccare le pietre prima di cuocerle, destinando a tal fine il calore perduto del forno, o la forza del sole estivo.

§ 1394. — La consumazione del combustibile non ha proporzione fissa colla quantità della calce viva, che si produce. Tuttavia la pratica ha dimostrato che essa oscilla tra 2,4 e 3 in peso di carbone fossile per 10 di pietra calcare. Questa medesima quantità di pietra calcare esige ordinariamente da 5 a 6 di legno.

Il prodotto della calcinazione della pietra calcare è la calce caustica, o calce viva. Se quella fosse pura, dovrebbe fornire un prodotto eguale a 56 % del suo peso. La pratica deve allontanarsi grandemente da questo risultamento, essendochè molte cagioni ven-

Carbonio	75	=1 equiv.
Idrogeno	12,5	=1 equiv.
Ossigeno	100	=1 equiv.

onde dalla combustione sua si formano 275 d'acido carbonico e 112,5 di vapore acquoso; quest'ulimo rappresenta poco meno di 1/3 in eso dei prodotti in discorso.

gono a complicare il fatto della cottura; tali sono l'evaporazione dell'acqua, la contemporanea scomposizione dei carbonati di magnesia e dei protossidi di manganese e di ferro, la sopraossidazione di questi protossidi, la combustione delle materie organiche, delle quali abbondano parecchie calci, e finalmente la presenza di maggiore o minore proporzione di argilla o di silice, delle quali (a parte l'evaporazione dell'acqua che le imbeve) il peso non si cangia per la cottura. Pertanto il prodotto, che si ricava dalle pietre calcari, oscilla tra una massima di 77 $^0/_0$, ed una minima di 45 $^0/_0$ del loro peso. Il caso più frequente è quello di un prodotto che ascende a 54 $^0/_0$. — La perdita dell'acido carbonico e del vapore acquoso fa sì che la densità della pietra calcare si scemi grandemente per la cottura, e diminuisca di $^1/_3$ ed anche di $^1/_2$. V'ha contemporaneamente diminuzione di volume, non proporzionata tuttavia alla perdita di peso e di densità, perciocchè la pietra rimane porosa, nè si restringe che di 10 o 20 $^0/_0$.

La cottura delle terre calcari, che diconsi *marne calcari*, e delle altre maniere di carbonati di calce, quando non hanno coesione bastevole per potersi rompere in pezzi, che conservino la loro forma malgrado il lavoro a cui debbono andar soggette, esige che si proceda dapprima alla loro preparazione, collo spappolarle con acqua, e quindi impastarle e conformarle in piccoli pani, i quali poi seccati all'aria si introducono nella fornace come i naturali frantumi di pietre calcari.

In eguale maniera si procede quando, siccome vedremo tra poco, si preparano le calci idrauliche artificiali, con mescolanze di argille e calci grasse (1).

§ 1395. — Abbiamo già altra volta (§ 552) tenuto discorso della proprietà della calce caustica di combinarsi coll'acqua, e di convertirsi in idrato. La calce come corpo poroso, immersa nell'acqua, ne

(1) Nei paesi marittimi, Olanda, Germania, ecc., nei quali è possibile raccogliere grandi quantità di conchiglie di molluschi (ostriche ecc.), usasi bruciar queste per farne calce. Ordinariamente la loro cottura si fa in mucchi, nei quali essi trovansi mescolati col combustibile (torba).

Terminata l'operazione si ha una calce, la quale generalmente si idrata con difficoltà, e che contiene per lo più una sensibile proporzione di cloruri: onde le malte che se ne preparano, riescono igroscopiche. Gioverebbe perciò lavare i gusci prima di cuocerli.

assorbe immediatamente una quantità ragguardevole, che può ascendere a 18 % del suo peso. Estratta dall'acqua essa dopo qualche tempo si rigonfia, si scalda e si circonda d'abbondante vapore acquoso che si sprigiona. L'elevazione di temperatura è indizio di chimica combinazione che la calce contrae coll'acqua. La calce si sfalda durante l'idratazione, e si converte in una polvere bianca, leggera, dolce al tatto (calce spenta, idrato di calce).

Per questa operazione 1 eq. di calce =350, acquista 112,5 d'acqua. Onde 100 di calce forniscono 132 d'idrato. Allorquando l'idratazione si fa su d'una massa ragguardevole di materie, la temperatura della calce si eleva a tal segno da produrne l'incandescenza, e perciò l'accensione del solfo, e fin anche del legno, lo scoppio della polvere da guerra, ecc. L'accrescimento di peso della calce nell'idratarsi, come pure l'elevazione di temperatura sono in correlazione colla maggiore o minore purezza della calce, giacchè l'argilla, la magnesia caustica, e gli ossidi di ferro e di manganese non concorrono alla produzione di questi fenomeni.

La stessa cosa debbesi dire del rigonfiamento o *lievitare*, ossia dell'accrescimento di volume che mostra la calce nell'idratarsi, il quale tanto più grande si mostra, quanto più è pura la calce che si idrata. Le calci, che contengono una notevole proporzione di silicato di allumina, si rigonfiano pochissimo, talvolta conservano, malgrado l'idratazione, quasi il loro volume primitivo.

§ 139c. — Il rigonfiamento della calce, e le modificazioni che essa soffre per questo fatto, sono in relazione col diverso modo di procedere, che in tale operazione si segue. Allorquando la calce viva si bagna con poca acqua, talchè si avveri una forte elevazione di temperatura, la calce si sfiorisce in una polvere granosa, aspra al tatto, quasi cristallizzata; l'accrescimento di volume è poco notevole, e difficile riesce lo spappolare l'idrato con nuova acqua per convertirlo in poltiglia od in malta. Dicesi allora che la calce è *bruciata*. Egualmente nuoce alla buona riuscita dell'operazione la presenza di una troppo grande quantità d'acqua, la quale sottraendo il calore a misura che si produce, rende più lenta l'idratazione. L'esperienza ha dimostrato che la calce pura, o quasi pura (calce grassa), si idrata nel miglior modo possibile, allorchè le si aggiunge alquanto più di 3 volte il suo peso di acqua: in tal caso l'idratazione è accompagnata da elevazione di temperatura, che determina la bollizione e l'evaporazione dell'acqua ec

cedente; l'evaporarsi dell'acqua osta alla produzione dell'incandescenza; la calce si spappola in una poltiglia bianca uniforme, dolce al tatto (*grassello*), e prende tutto l'accrescimento di volume, di cui essa è capace. Operando sopra calci non molto lontane dalla purezza, e ponendole a reagire con 3 volte incirca il loro peso d'acqua, 1 volume di calce viva fornisce 3 $^1/_2$ o 3 $^3/_5$ volumi di idrato. Se la calce si immerge nell'acqua, ed estratta si abbandona a sè perchè si sfiorisca, poi si diluisca con acqua per farne una pasta, l'accrescimento suo si osserva minore, ed ascende solo a 2 $^1/_2$ volumi. — Se la calce si abbandona all'aria umida, e vi si lascia sfiorire, poi si cerca di convertirla in poltiglia, l'accrescimento di volume riesce ancora minore, cioè solo di 1 $^7/_{10}$ del valore primitivo.

L'idratare la calce è operazione che essenzialmente e grandemente influisce sull'utile impiego, che si fa di questa sostanza nell'arte dell'edificare. La calce o non perfettamente idratata, o combinata coll'acqua in condizioni non favorevoli al suo dividersi e rigonfiarsi, primieramente non fornisce la quantità di cemento o malta che essa è capace di dare: e quel che più monta, spesso ritiene ancora frantumi di calce caustica, i quali, idratandosi poi nelle costruzioni stesse, vi producono guasti col tempo, cioè screpolature, efflorescenze. Pertanto quando trattasi di calci che non si alterino pel continuato contatto dell'acqua (grasse o magre), dovrassi considerare come pratica lodevolissima il procedere come fassi generalmente presso di noi. Nel suolo si scaverà una fossa B capace di parecchi

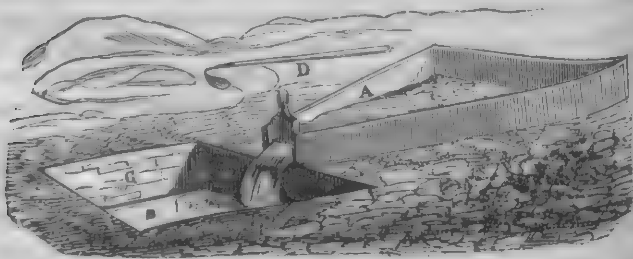


Fig. 336

metri cubici, alquanto profonda, destinata a ricevere la calce ridotta a liquida poltiglia. Se il suolo è argilloso, sodo, impermeabile, non

sarà mestieri di rivestire la fossa, sibbene sarà necessario far rivestimento di mattoni ben cementati se il suolo sia ghiaioso o sabbioso. Sopra il suolo adiacente alla fossa formasi una vasca A o truogolo con tavole di legno poste per coltello, grossolanamente insieme connesse; la vasca ha forma di triangolo smussato; la sua troncatura affiora uno dei lati della fossa B, ed è provveduta di una porta fatta a modo di saracinesca. Nella vasca si pone la calce da idratarsi, e sovra vi si versa la quantità d'acqua necessaria all'uopo. La calce si scalda, si rigonfia, e porta l'acqua alla bollizione, sicchè una parte di questa si svapora; il lavorante aggiunge acqua di quando in quando, e smuove la calce, dividendone le masse che minacciano di scaldarsi troppo violentemente, e le porta a contatto coll'acqua. Così egli prosegue finchè l'idratazione è terminata; poi egli versa ancora acqua nella vasca e con una marra D a lungo manico ed a ferro rotondato, la rimescola e la disfa in guisa da farne una pasta liquida, quasi latte di calce. Allora il lavorante abbandona per qualche tempo al riposo la materia così preparata, poi aperta la saracinesca fa fluire nella fossa sottoposta l'acqua che tiene in sospensione la calce convenientemente idratata, che per la tenuità delle sue particelle sta ancora per qualche tempo sospesa, poi si depone. Nella vasca A restano le masse di calce che non ancora perfettamente s'idratarono, e le pietre o pietruzze che erano miste alla calce. Nella fossa la calce idratata (grassello) si abbandona a sè per qualche tempo: coperta da uno strato d'acqua assai alto, essa trovasi difesa dal contatto dell'aria, e perciò dell'acido carbonico che la guasterebbe, convertendola in carbonato. Se qualche particella non compiutamente spenta vi fosse rimasta, essa vi si spegne col lungo soggiornare in contatto coll'acqua. Così può la calce spenta e depurata conservarsi per mesi ed anni senza sensibile alterazione. Per lo più, fatta la posatura di calce, e quando questa ha presa alquanta consistenza, togliesi l'acqua, ed in sua vece si pone sul grassello uno strato più o meno alto di sabbia, la quale protegge la calce contro l'acido carbonico atmosferico. Questo modo di preparazione non potrebbe adottarsi per le calci idrauliche, le quali, come vedremo, s'induriscono pel contatto coll'acqua.

§ 1397. — La calce vuoi di recente idratata, vuoi convertita in poltiglia molle, mista per lo più con sabbia, si adopera a cementare i materiali da costruzione: interposta ai mattoni, alle pietre, essa vi aderisce, ed indurandosi li lega in un corpo solo. L'indurimento del

cemento, condizione essenziale per la solidità degli edifizii, è conseguenza di mutazioni fisiche e chimiche, alle quali va soggetta la calce, diverse secondo la composizione sua, e secondo le circostanze in cui essa si trova, e le materie alle quali essa va mescolata. Ond'è che questo fenomeno vuole essere studiato separatamente per le calci che diconsi aeree, e per quelle che chiamansi idrauliche.

§ **1398**. — **Calci aeree.** — Comprendonsi sotto questo nome calci, le quali impiegate a modo di malta, s'induriscono negli edifizii che sono circondati dall'aria; nei luoghi sommersi, nelle costruzioni, cioè, le quali sono circondate dall'acqua esse non s'induriscono, o come volgarmente dicesi, non fanno presa. Le proprietà della calce che già menzionammo, ci persuadono, che calci di questa natura debbono esser quelle nelle quali predomina grandemente l'ossido di calcio. Infatti se poniamo calce pura ridotta in idrato in un recipiente, in cui versiamo quindi acqua, e l'abbandoniamo a sè, anche dopo lungo tempo noi non vi riconosciamo il menomo indizio d'indurimento; per l'incontro se abbandoniamo la calce stessa non umida soltanto, ma convertita in poltiglia, a libero contatto con l'aria, riconosciamo facilmente dopo un lasso più o men lungo di tempo che essa ha presa durezza. In questo secondo caso esaminando la calce indurita, la troviamo ricca d'acido carbonico, convertita cioè in parte più o meno notevole in carbonato.

Tipo delle calci aeree è certamente la calce pura, quella che si ottiene, ad esempio, dallo spato d'Islanda, o quella quasi pura che si ricava dal marmo bianco statuario. Calci aeree sono puranche quelle che più o meno abbondano di magnesia, come quelle che si preparano coi calcari magnesiaci o dolomitici. Tutte sono incapaci di far presa sott'acqua, e solo s'induriscono (più o meno) nelle costruzioni circondate dall'aria.

§ **1399**. — Distinguonsi le calci aeree in *grasse* e *magre*. Le prime sono le calci più pure: le seconde quelle che contengono materiali stranieri che non conferiscono all'indurimento, quali sono la silice (quarzo, sabbia) e la magnesia. Una piccola proporzione di magnesia e di silice interposta non toglie che una calce abbia i caratteri, e sia capace delle applicazioni delle calci grasse; non così se le materie indicate eccedono un certo limite. Le calci grasse, purchè cotte a dovere, si scaldano fortemente quando s'idratano, si rigonfiano grandemente e danno una polvere bianca, tenera al tatto. Le magre si

idratano ancora con prontezza, ma mostrano meno intenso riscaldamento e rigonfiamento meno notevole.

Le pietre calcari che forniscono le calci grasse, rappresentano pertanto i carbonati di calce più puri (la presenza di materie bituminose organiche non influisce sulla loro natura), le pietre a calce magra sono una mescolanza di carbonato di calce con carbonato di magnesia. Quest'ultimo dà alle calci il carattere delle magre quando giunge alla proporzione di 10 %. La qual cosa chiaramente risulta dall'ispezione dei seguenti quadri, nei quali si trovano i risultamenti delle analisi di alcune pietre calcari che forniscono calci grasse e calci magre.

Calci grasse.

Composizioni	1	2	3	4	5
Carbonato di calce	99,54	98,5	96,30	95,50	94,0
» di magnesia . .	»	»	2,42	0,80	1,6
» di protoss. di ferro	»	»	0,72	0,80	»
» di protossido di manganese	»	»	0,40	»	»
Silice	»	»	»	»	»
Allumina	»	»	»	»	»
Sesquiossido di ferro / » di manganese	0,36	1,5	»	1,70	3,9
Acqua	0,10	»	»	1,30	»
Sostanze organiche	»	»	»	»	»

N. 1. Spato calcare di Andreasberg, analizzato da Stromeyer.
» 2. Calcare grossolano granoso di Parigi, analizzato da Berthier.
» 3. Calcare grossolano bianco di Drehbarle, analizzato da Kersten
» 4. Creta di Bougival, analizzata da Laurent.
» 5. Calcare di Lione, giallo, analizzato da Berthier.

In tutte queste calci scorgesi grandemente predominante il carbonato di calce. Gli altri materiali che possono trovarsi in una pietra calcare, o non vi si rinvengono, o la loro proporzione è tenuissima.

Nelle due prime soltanto manca interamente il carbonato di magnesia, nelle altre s'incontra ma in poca quantità.

Allorquando la pietra da calce contiene 10 % del suo peso di car-

bonato di magnesia, fornisce colla calcinazione una calce, in cui cominciano a mostrarsi i caratteri delle calci magre, che cioè, riesce alquanto lenta nell'idratarsi, mostra riscaldamento meno manifesto, aumento di volume meno ragguardevole, i quali caratteri tanto più appariscenti si fanno quanto più cresce la proporzione del carbonato di magnesia. Tali sono le calci, delle quali riferiamo le analisi nel seguente quadro:

Calci magre.

Composizioni	1	2	3
Carbonato di calce	87,2	74,5	60,9
» di magnesia	10,0	23,0	30,3
» di protossido di ferro . .	»	»	3,0
» di protossido di manganese	»	»	6,0
Silice	»	»	»
Allumina	»	»	»
Sesquiossido di ferro	2,8	1,2	»
» di manganese. . . .	»	»	»
Acqua	»	»	»
Materie organiche.	»	»	»

N° 1. Calcare d'acqua dolce di Vichy, analizzato da Berthier.
» 2. » di Parigi, »
» 3. Dolomite di Villefranche, »

Di queste tre calci la prima è appunto un esempio di quelle nelle quali la proporzione del carbonato di magnesia comincia ad essere tale che ne segua la magrezza della calce. Le altre due più abbondantemente fornite di magnesia, sono ambedue decisamente magre. Allorquando il carbonato di magnesia ascende oltre ad $^1/_3$ del peso della pietra a calce, questa fornisce un prodotto così magro che quasi più non ha utile applicazione nella pratica.

È facile comprendere la ragione per cui le pietre calcari magnesiache forniscono calci magre. La magnesia caustica infatti, quale si trova nel prodotto della calcinazione di queste pietre, si idrata bensì in contatto coll'acqua, ma questa sua mutazione non è accompagnata da sensibile sprigionamento di calore; essa inoltre non ha la proprietà di rigonfiarsi, e si comporta nella produzione di questo fenomeno come materia affatto inerte. La presenza della magnesia ha

poi un'influenza secondaria nel fatto dell'indurimento delle malte (calce idratata mista con sabbia) siccome vedremo tra poco.

§ **1400**. — Dobbiamo qui far menzione di un fenomeno che si presenta talvolta nelle calci anche grasse, dipendente non dalla loro natura, ma dal modo col quale vennero calcinate. Quando la temperatura a cui soggiacquero, non fu bastevole per intensità, o non si continuò la cottura a tempo conveniente, esse si mostrano inerti in contatto dell'acqua, poco si rigonfiano, e non si idratano che incompiutamente. Le calci così preparate hanno perduto solo parzialmente il loro acido carbonico, e si cangiarono in sottocarbonato di calce, la cui composizione si esprime dalla formola $2(CaO),CO^2$. I fornaciai osservano che le calci così modificate non perdono più che con grandissima difficoltà il loro acido carbonico, e resistono senza scomporsi anche a gagliarde e continuate temperature. Questo composto inoltre, non si idrata che molto difficilmente; esso non si sfiorisce idratandosi, ma forma direttamente l'idrocarbonato di calce (CaO,CO^2+CaO,HO), il quale è granoso e duro. Il sottocarbonato di calce, quando per forte riscaldamento si scompone, fornisce una calce che si estingue con grande lentezza.

§ **1401**. — Le calci aeree si adoprano come cemento, ridotto in poltiglia molle insieme con sabbia. Il modo di procedere nel fare questa mistura è vario: per lo più si circonda una quantità determinata di calce idratata facendovi tutto all'intorno un riparo circolare con sabbia silicea, poi sulla calce si versa quanto conviensi d'acqua per rammollirla e farne una poltiglia liquida, con cui a grado a grado e colla marra va mescolandosi la quantità di sabbia prefissa, finchè ne risulta una poltiglia uniforme. All'opera manuale dell'uomo si sostituisce talvolta quello di meccanismi di varia forma e congegno, dei quali sarebbe troppo lungo il discorrere.

Qual sia la parte della sabbia nell'indurimento delle malte il diremo tra poco: frattanto ci giova osservare che la scelta di questo materiale non è cosa di poco momento. Dovendosi la malta indurire tra i mattoni o le pietre cementate, è naturale che la sabbia deve essere formata di grani essi pure duri e resistenti. La pratica ha insegnato che le sabbie così dette magre, formate di grani irregolari, angolosi, di materie silicee (silice o silicati provenienti da scomposizione di rocce granitiche, basaltiche, quarzose), che non siano mescolate con polviscoli minuti, con materie argillose, sono le migliori per la confe-

zione delle malte. Raccolgonsi ordinariamente le sabbie nell'alveo dei fiumi, là dove la corrente è bastevolmente rapida per trascinare con sè le parti più tenui e leggere che stanno sospese più lungo tempo nell'acqua. Troppa grossezza dei grani non giova neppure; quindi a cercar sabbia si evitano altresì quei luoghi dove la corrente troppo violenta lascia solo deposti grani di grande volume. In generale giudicasi buona la sabbia i cui grani hanno diametro tra 1 e 2 millimetri: si esplora la qualità della sabbia prendendone piena la mano, e comprimendola e fregandola tra le dita; la sabbia deve dar suono quale è quello di corpi duri che si fregano: essa poi, allargata la mano, deve perdere immediatamente la forma che questa v'impresse, il che dimostra non esservi coesione tra i grani che la costituiscono. Questa esperienza si fa sulle sabbie ancora umide (1).

Usansi talvolta, nei luoghi discosti dai fiumi, le sabbie che diconsi di *cava*, le quali si estraggono da scavi praticati negli antichi terreni di deposito, a profondità più o meno grandi, sotto la terra vegetale. L'origine di queste sabbie è la medesima che quella della sabbia dei fiumi e dei torrenti; esse tuttavia generalmente sono di qualità inferiore, perchè per lo più miste con sostanze terrose che le rendono alquanto plastiche e, come dicesi, *grasse*.

Nei paesi prossimi al mare si adoprano le sabbie stesse marine per mescerle alle calci nelle costruzioni. Debbesi avvertire che i molti sali che sono aderenti a tali sabbie sono cagione di effiorescenza nei muri che con esse si costruiscono, ai quali essi danno una manifesta igroscopicità. Cotali sabbie riescono ottime se prima di adoperarle si lavano con acqua dolce, o si abbandonano per qualche tempo alla pioggia perchè l'acqua le dilavi.

La quantità della sabbia che si unisce alla calce idratata e convertita in grassello varia secondo la natura di questa. Le calci grasse ricevono una maggiore proporzione di sabbia che le magre, e ciò a cagione del loro maggior volume. La calce deve trovarsi in tal pro-

(1) Le sabbie che si estraggono dal letto dei fiumi, i quali ricevono scoli di colline argillose calcari, sono pastose, grasse, e per la mescolanza di particelle finissime di argilla prendono una sensibile plasticità. In tale stato esse non potrebbero servire che a fare malta cattiva. Possono esse migliorarsi colle lavature che ne tolgano le parti più leggere e sottili. Pessime sarebbero le sabbie che oltre alle materie argillose contenessero pure sostanze d'origine organica.

porzione colla sabbia da riempiere tutti gli interstizii che trovansi tra i grani di questa, non accumulandovisi tuttavia più del dovere, ma formando strati sottili, i quali, frapponendosi tra le facce di contatto dei grani di sabbia, ne procurino pel loro intermezzo l'aderenza. In generale le calci grasse possono ricevere da 3 a 4 volte il loro volume di sabbia (presso a poco 6 volte il loro peso). Scema la proporzione di sabbia che può comportarsi dalla calce a misura che essa veste più pronunciati i caratteri di calce magra; per tal guisa che alcune calci solo tollerano un volume eguale al loro di sabbia. Dal che si comprende come a ragione le calci magre si considerino come di poco valore, giacchè poco rigonfiandosi nell'idratarsi, e non reggendo che tenui proporzioni di sabbia, danno, a peso eguale, una quantità di malta assai minore di quella che si ottiene colle calci grasse.

Che la proporzione della sabbia alla calce non debba eccedere un certo limite, oltre al quale la sua presenza nuoce alla bontà della malta, facilmente si concepisce da chi pensa all'ufficio che ragionevolmente deve assegnarsi a tale sostanza. Quando infatti tanta sia la quantità della sabbia che la calce riesca insufficiente per riempire tutti i vani che stanno tra i grani che la costituiscono, mancherà il nesso che deve fare aderenti i grani accennati gli uni agli altri, i quali perciò resteranno come slegati ed indipendenti; la malta non potrà consolidarsi.

§ 1402. — L'acqua che si adopera a bagnare la calce merita qualche considerazione. Le acque limpide dei torrenti, quelle delle sorgenti, nelle quali scarseggiano i materiali salini, e poca è la quantità di materie organiche, meglio che altre si appropriano a far malte per le costruzioni. Nuociono le acque ricche di sali, e specialmente quelle che abbondano di materie organiche. I sali infatti solubili (solfati, cloruri, nitrati) producono nelle costruzioni il fenomeno frequente delle effiorescenze, le quali si mostrano sulla superficie dei muri poco tempo dopo la loro edificazione. In alcuni paesi le calci, o le argille, colle quali si fanno i mattoni contengono di per sè una proporzione di sali di potassa e di soda bastevoli a produrre tali effiorescenze (Kuhlmann), le quali certamente prenderanno maggior sviluppamento quando s'aggiunga l'influenza dei sali contenuti nell'acqua. Le materie organiche d'origine animale (orine, lavatura d'immondezzai, ecc.) producono poi maggior danno nelle costruzioni, essendochè la loro

presenza è cagione della produzione dei nitrati, i quali dopo qualche tempo vengono a mostrarsi alla superficie delle opere murali. I nitrati così generati, deliquescenti, sono cagione di macchie, le quali si manifestano poi sulle pareti o sui vôlti delle abitazioni, e deturpano i dipinti o guastano le tappezzerie, colle quali si adornano gli appartamenti (1).

Nella esecuzione delle opere murali si applicano gli uni sugli altri i mattoni e le pietre, con interposizione di malta. Questa vuol essere convenientemente liquida, ed applicarsi ai materiali che insieme si accozzano, in guisa che ogni interstizio scompaia. Quando si fanno muri con mattoni è indispensabile che questi, prima d'esser messi in opera, si bagnino abbondantemente con acqua. Senza questa precauzione la malta che sovr'essi si applica tosto si fa soda per solo asciugamento: in tale stato essa non può convenientemente stendersi tra i mattoni, ed esattamente applicarsi alla loro superficie.

§ **1403**. — La calce convertita in malta con l'addizione di sola sabbia, s'indurisce tra mezzo le pietre od i mattoni: è questo il fenomeno che si esprime col vocabolo *far presa:* serve così modificata, la calce, di legame tra i materiali diversi onde si compongono le murature. L'indurirsi delle malte di calci aeree è opera che non si fa che gradatamente, onde si comprende come giovi alla rapidità della presa la poca proporzione della malta. La regolarità delle forme dei mattoni o delle pietre che si uniscono in una costruzione è pertanto condizione favorevole alla prontezza della presa della medesima, poichè riduce a poco la proporzione della malta da indurirsi.

Sulla cagione per cui fanno presa le calci aeree variarono le sentenze. Il fatto che la calce idratata assorbe acido carbonico dall'aria atmosferica e si converte in carbonato, non può mettersi in dubbio. Quando si stacchi da una parete di un edifizio già costrutto da qualche tempo un pezzo di malta, vuoi dall'incrostazione od arricciatura, vuoi dall'interno del muro, prendendolo anche a parecchi centimetri di profondità nella sua spessezza, e si tratti con alquanto acido clo-

(1) Questo fatto si osservò nelle costruzioni recenti che si innalzarono nell'ultimo ingrandimento della nostra capitale. Alcuni costruttori si valsero a bagnare le calci delle acque dei canali che scorrono sotterranei per le nostre vie, e raccolgono le immondezze delle adiacenti abitazioni. Essi videro i loro muri, dopo breve tempo, coperti di effiorescenze saline.

ridrico, si vedrà sprigionarsi dalla medesima un'abbondante quantità d'acido carbonico: la proporzione di questo scema quanto più la malta era profondamente nascosta nell'interno del muro.

Evidentemente l'acido carbonico che in tale sperimento si trova unito alla calce proviene dall'atmosfera. Come penetri nelle opere muratorie è pur cosa facile a concepirsi, giacchè la porosità dei materiali che per esse s'impiegano, e delle malte specialmente, resa maggiore per l'evaporazione dell'acqua, presta facile passaggio all'acido stesso che continuamente vi è portato dall'aria. La presenza dell'acqua fa sì che la calce si converta in sottocarbonato idratato, la cui formola CaO,CO^2+CaO,HO indica che solo una metà della calce si combina coll'acido carbonico. Questo composto sembra resistere pertinacemente alla continuata azione dell'acido carbonico. Fuchs osservò che la calce viva esposta all'azione combinata dell'aria e dell'umidità si sfiorisce ma lentamente, assorbe ad un tempo acqua ed acido carbonico, e che quando pervenne ad avere la composizione dell'idrocarbonato sopra allegata, resiste all'ulteriore azione dell'acido carbonico, nè più lo assorbe. La condizione dell'essere la calce idratata pare indispensabile, perchè la carbonatazione abbia luogo: la calce caustica perfettamente secca, non assorbe l'acido carbonico se questo sia privo affatto d'umidità. Da questi fatti risulta pertanto: 1° che all'indurimento delle calci aeree è necessario l'acido carbonico; 2° che alla formazione dell'idrocarbonato di calce è necessario il concorso dell'acqua. Un troppo rapido prosciugamento di un'opera murale che ne tolga tutta l'acqua in breve intervallo di tempo, ne rende imperfetta la presa. Sembra pertanto che l'acqua operi l'indurimento delle malte in questo modo. Scioglie essa una parte della calce, la quale assorbendo acido carbonico, si converte in idrocarbonato che si depone sui materiali circostanti e sui grani di sabbia che sono interposti alla calce; priva così di calce essa ne scioglie una nuova proporzione, che a sua volta si modifica per l'acido carbonico, ecc. Così a poco a poco la calce tutta si convertirebbe col tempo in idrocarbonato, il quale formandosi con lentezza prende coesione per agglutinamento delle sue molecole.

Nelle costruzioni di ragguardevole spessezza la carbonatazione della calce procede con molta lentezza: così allorquando le pareti d'un edifizio hanno una spessezza grande (nelle nostre abitazioni essa eccede ben sovente 1 metro) la conversione della calce in

idrocarbonato non giunge ad essere compiuta che dopo un lasso di tempo che può ascendere a secoli. La durezza delle malte e perciò delle costruzioni va così crescendo col tempo. Nel rompere antichi edifizii si trovò la calce nell'interno dei muri di grande spessezza ancora inalterata, cioè non ancora convertita in idrocarbonato, e tuttavia indurita e dotata di singolare coesione.

A spiegare questo fatto, giova osservare che nell'indurimento dei cementi a calce grassa, altri elementi possono concorrere oltre all'azione dell'acido carbonico. Cioè la cristallizzazione della calce idratata, e l'azione chimica che la calce può esercitare sulla silice e sui silicati tanto dei materiali da costruzione, quanto della sabbia: Che la calce possa cristallizzare allo stato di idrato non è cosa da mettersi in dubbio (V. § 552); i cristalli di questa sostanza non sono certamente dotati di massima durezza, ma hanno coesione bastevole per concorrere all'indurimento delle malte. Si aggiunga che formandosi essi tra mezzo ai grani di sabbia e le superficie delle pietre e dei mattoni, debbono aderire a quelle ed a queste, e servire loro di legame.

L'altra cagione di indurimento e di presa nelle calci aeree devesi ravvisare nell'azione chimica che la calce idratata esercita sulla silice e sui silicati, coi quali essa si trova a contatto nelle costruzioni. L'azione degli alcali potenti sulla silice, consiste nel modificarla e renderla solubile negli acidi, e capace di combinarsi colle basi gagliarde (silice gelatinosa). Questa modificazione si effettua lentamente per via umida in contatto cogli alcali idratati, i quali a poco a poco si combinano colla silice e costituiscono silicati. La calce, come base alcalina, deve poter operare a questo modo, e l'induzione ci conduce ad ammettere che in contatto della sabbia, dei mattoni, delle pietre silicee debba in parte costituirsi in silicato. Questo fatto, ammesso altra volta per ispiegare l'indurimento progressivo delle malte aeree, poi negato ricisamente, viene ora nuovamente tenuto non solo come probabile, ma come dimostrato. Petzholdt analizzò la malta delle fondamenta di un vecchio edifizio, la cui costruzione ascendeva a 300 anni incirca. Vi rinvenne ancora calce allo stato di causticità; ma insieme trovò che una parte notevole della silice erasi fatta solubile negli acidi. Analizzando poi una malta di una costruzione fatta coi medesimi materiali, ma che datava solo da 100 anni, vi rinvenne minor copia di silice modificata

dalla calce e resa solubile. Riferiamo qui i risultamenti delle due analisi:

	MALTA DI	
	300 anni	400 anni
Sabbia (insolubile nell'acido cloridrico).	69,100	79,800
Silice (solubile nell'acido cloridrico). .	6,200	2,100
Allumina	0,400	0,016
Sesquiossido di ferro	1,400	0,160
Calce caustica	4,200	4,300
Acqua ed acido carbonico	18,700	13,600
	100,000	99,976

Certamente una parte della silice che si trovò solubile negli acidi proveniva dalla calce impiegata, la quale conteneva silicato d'allumina. Un'analisi di questa calce, cotta di recente, mostrò la seguente composizione:

Sabbia	1,3
Silice solubile	2,6
Sesquiossido di ferro	2,1
Allumina	0,15
Calce	93,85 (1).

Ma l'analisi della malta di tre secoli vi svelò una tripla proporzione di silice solubile, la quale non ad altra causa potrebbesi ascrivere che all'influenza modificatrice della calce.

Si aggiunge che da sperienze appositamente istituite dallo stesso Petzholdt emerge potersi verificare la mutazione della silice di cui abbiamo accennato, pel contatto colla calce idratata, anche dopo il periodo di alcune settimane soltanto. Così in cinque settimane un miscuglio di calce viva purissima, e di silice preparata purissima

(1) Le malte analizzate da Petzholdt appartenevano a costruzioni della città di Dresda, le quali da secoli si costruiscono con calci provenienti dalla medesima cava, identiche perciò a quelle che anche al presente si adoprano all'uso stesso.

altresì, e calcinata, che dopo otto giorni fornì 0,586 % di silice solubile, dopo cinque settimane ne fornì 4,40 % (1).

Dal sin qui detto apparirebbe, che se da un lato la causa della presa che fanno le calci aeree deve cercarsi essenzialmente nella combinazione dell'acido carbonico colla calce, d'altra parte non possono considerarsi come estranee alla produzione di questo fenomeno, nè la cristallizzazione della calce idratata, nè la combinazione d'una parte di questa colla silice e la formazione di una sensibile proporzione di silicato di calce.

Dalle quali cose apparisce altresì la necessità della presenza d'una certa quantità d'acqua nelle malte, la quale favorisca la formazione dell'idrocarbonato, e concorra vuoi alla cristallizzazione della calce, vuoi alla sua parziale silicatizzazione.

§ **1404.** — Dopo quanto dicemmo, si spiega facilmente perchè poca presa facciano le calci magre. La magnesia infatti assorbe, è vero, acido carbonico, ma il carbonato si conserva polveroso, e non prende la coesione del carbonato di calce: la magnesia inoltre non produce un idrato capace di cristallizzazione, nè esercita azione sensibile sulle materie silicee, modificandole siccome farebbe una base più di lei gagliarda: essa vi rimane come materia straniera, inerte nelle reazioni, che, come polverosa, non può concorrere all'indurimento, e se abbonda osta al ravvicinamento delle molecole d'idrato e di carbonato di calce.

(1) Riferiamo qui gl'interessanti risultamenti che si ottennero dall'autore citato.

		Miscugli. 1	2	3	4	5
Silice gelatinosa	dopo 8 giorni	0,586	0,039	0,058	0,020	0,118
	dopo 5 settim.	4,400	0,600	0,660	0,540	0,250

I miscugli suddetti si fecero unendo 10 grammi di calce ottenuta colla cottura di marmo di Carrara, con 30 grammi di diverse materie silicee, cioè nel **1** di silice chimicamente preparata e pura; nel **2** di quarzo bianchissimo prima arroventato, poi gettato entro acqua fredda e polverizzato; nel **3** di sabbia bianca, da cui si erano separate le parti più grosse col setaccio, e le più minute colla levigazione; nel **4** di sabbia ferruginosa, preparata colla levigazione; nel **5** della medesima sabbia lavata con acido cloridrico.

La maniera colla quale si comporta la calce nell'acqua ci spiega come le malte fatte con calci grasse o magre non siano capaci d'indurimento nei luoghi sommersi. La calce infatti, che è l'agente unico da cui dipende la loro presa, quando si trovi a contatto coll'acqua vi si scioglierà, e se questa si rinnovi verrà a poco a poco esportata. Oltracciò, protetta dal contatto dell'aria non riceverà l'acido carbonico, e si conserverà come una poltiglia molle, priva di coesione.

§ **1405.** — **Calci idrauliche.** — S'indicano con questo nome le calci, le quali hanno la proprietà di far presa nei luoghi umidi o sommersi. In questo senso generico la parola *calci idrauliche*, comprende altresì quei calcari che si appellano *cementi*. È ragionevole l'inchiudere quelle e questi sotto la medesima denominazione, essendochè la differenza che li distingue è solo di grado, dipende cioè dalla maggiore o minore prontezza nell'indurirsi. La composizione delle pietre calcari che forniscono così fatte calci differisce grandemente da quella delle altre, delle quali abbiamo già tenuto discorso, e che forniscono calci grasse o magre. In queste infatti noi vediamo entrare in campo in proporzione ragguardevole due corpi, la silice e l'allumina, talvolta la sola silice, i quali o mancano affatto nelle calci grasse o magre, o vi s'incontrano in proporzione assai tenue. Diamo qui in un quadro le composizioni di parecchie pietre calcari, che forniscono calci idrauliche.

Composizione delle pietre da calce prima della calcinazione (1).

	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonato di calce	90,0	89 2	89,0	85,8	82,5	80,0	79,2	76,5
» di magnesia	5,0	3,2	2,0	0,4	4,1	1,5	2,5	3,0
» di protossido di ferro . . .	»	»	»	6,2	»	»	6,0	3,0
» di protossido di manganese .	»	»	»	»	»	»	»	1,5
Silice					»	17,0	6,5	11,6
Allumina	5,0	7,8	9,0	5,4	»	1,0	3,8	5,6
Sesquiossido di ferro					13,4	»	»	»
Acqua					»	1,0	2,0 (2)	»

Composizioni delle calci ottenute dalle pietre sopraccennate.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Calce	87,0	84,0	82,0	85,0	79,3	70,0	74,0	68,3
Magnesia	4,0	2,5	1,5	»	3,5	1,0	2,0	2,0
Argilla	9,0	15,5	16,5	7,0	16,7	29,0	17,0	24,0
Sesquiossido di ferro	»	»	»	10,0	»	»	7,0	5,7

(1) Le analisi che qui si riferiscono furono eseguite da Berthier e da Kersten, e riprodotte in tutti i trattati che versano su questo argomento.

(2) Carbonio.

N° 1. Calcare di Bougy (dipartimento della Loira), lamellare, giallo, con conchiglie.

N° 4. Calcare di St-Germain compatto, grigio scuro, con vene bianche, lamellare, con grafite, comunemente adoperato nelle costruzioni di Lione.

N° 2. Calcare di Chounay presso Macon, bianco-giallo, denso, a grana fina.

N° 3. Calcare di Digne (Jura), contiene grafite.

N° 5. Calcare di Nîmes, denso, giallo-bigio, pregiato come calce idraulica.

N° 6. Calcare argilloso (marnoso) di Sennonches (dipart. di Eure et Loire): si spappola nell'acqua quando è crudo; non più dopo la cottura. Trattato con acido cloridrico debole vi si discioglie lasciando un residuo di silice solubile negli alcali.

N° 7. Calcare compatto.

N° 8. Calcare di Metz, denso, di frattura terrosa, di colore bigio azzurro.

Di queste pietre calcari le quattro prime forniscono calci nelle quali è debole l'idraulicità, le altre per l'incontro sono dotate di questa proprietà in grado eminente. Dall'ispezione di queste composizioni si scorge che l'idraulicità è in ragione della proporzione nella quale si rinvengono la calce ed il silicato di allumina (argilla) e con essa cresce o diminuisce. In una sola delle calci annoverate (quella di Sennonches) manca quasi interamente l'allumina: sta in sua vece la silice, la quale è in tale modificazione da esser solubile negli alcali. Tutte contengono magnesia, alcune sesquiossido di ferro, in proporzione assai notevole.

§ 1406. — Allorquando le pietre da calce che forniscono calci idrauliche si polverizzano sottilmente, e vengono quindi trattate con acido cloridrico debole, si disciolgono in parte in questo reagente, con effervescenza per isvolgimento d'acido carbonico. Cessata l'effervescenza resta una sostanza insolubile. Nel liquido acido si rinvengono calce, magnesia, protossido di ferro, che rappresentano i carbonati: nella parte insolubile trovansi l'allumina e la silice allo stato per lo più di silicato d'allumina (argilla), il sesquiossido di ferro, per lo più con alquanta calce e magnesia.

La seguente tavola riassume i risultati di parecchie analisi di calci idrauliche state esaminate da Hermann Meyer.

	1	2	3	4	5	6
Materie solubili nell'acido HCl						
Carbonato di calce	67,86	66,99	49,06	76,82	62,47	39,72
» di magnesia	5,62	1,67	29,32	2,81	1,35	28,48
» di protossido di ferro . .	3,30	6,95	16,83	3,21	5,85	7,50
Allumina	»	0,39	»	0,89	0,93	»
Somma delle materie solubili	76,78	76,00	95,21	83,73	70,60	75,70
Materie insolubili nell'acido HCl						
Silice	15,57	16,89	3,85	11,03	20,93	non determinate
Allumina	4,18	4,32	0,86	2,86	7,72	
Sesquiossido di ferro	1,13	1,72	0,43	1,86		
Calce	0,15	0,005	0,06	0,12	0,12	
Magnesia	0,57	0,37	0,01	0,05	0,30	
Somma delle materie insolubili	21,60	23,30	4,71	25,92	29,07	22,98

N° 1. Pietra calcare di Krienberg, presso Rudersdorf (Berlino), non può adoperarsi come calce aerea.

N° 2. Arnioni rotondi di calcare dell'isola Sheppey, giallo-bruni, compatti.

N° 3. Pietra calcare di Tarnovitz, grigio-azzurra, compatta, quasi cristallina.

N° 4. Pietra calcare di Hausberg.

N° 5. Pietra da cemento della provenienza della precedente (1).

N° 6. Pietra calcare di Cassel; con essa si fabbrica un cemento: è un'argilla gialla rossiccia.

§ 1407. — L'idraulicità delle calci si manifesta allorquando dopo la cottura esse si bagnano con acqua e si riducono a malta, per lo più con addizione di una certa proporzione di sabbia silicea. Messe in opera nelle costruzioni sommerse esse s'induriscono (fanno presa), il che avviene dopo un intervallo di tempo più o meno lungo. Talvolta l'indurimento non si mostra che dopo parecchie settimane, ed anche parecchi mesi (calci *comuni*, *idrauliche* e *mediamente idrauliche*), tal altra l'indurimento si mostra dopo l'intervallo di pochi giorni; scorso questo periodo di tempo esse acquistano la maggior durezza di cui esse sono capaci (calci *eminentemente idrauliche*). Talvolta poi l'indurimento succede dopo il termine di pochi istanti, e dopo alcune ore è giunto al massimo grado possibile (queste calci prendono allora il nome di *cementi* (*ciments*, *ciment romain*, *ciment hydraulique*). L'analisi viene a conferma di quanto fu detto, che la prontezza della presa, od in altri termini, l'idraulicità è in ragione colla proporzione del silicato d'allumina al carbonato di calce nei calcari crudi, ed alla calce caustica nei calcari cotti. Quando la proporzione dell'argilla al carbonato di calce è grandissima, il prodotto della calcinazione contiene talvolta così poca calce caustica che di per sè riesce incapace d'indurimento: esso allora possiede la proprietà di far presa istantanea nei luoghi umidi e sommersi purchè le si mesca una conveniente proporzione di calce grassa. Queste materie che sono fornite di tale proprietà diconsi *pozzolane*: ne parleremo tra poco.

Per fissare le idee sulla maggiore o minore idraulicità delle calci e dei cementi, e stabilire norme di probabilità, giusta le quali si de-

(1) Queste pietre (4 e 5) si mescolano in parti eguali, e con esse si fabbrica un cemento.

duca la natura della calce dalla proporzione della calce e del silicato d'allumina, Vicat ha dato il seguente quadro:

Silicato d'allumina	1	2	3	4	5	6	7	8
Sopra 100 di carbonato di calce prima della cottura	12	20	25	30	37	56	156	510
Sopra 100 di calce caustica dopo la cottura . . .	22	36	44	53	65	100	273	900

Il n° **1** rappresenta una calce mediamente idraulica; il n° **2** una calce di forte idraulicità; il n° **3** una calce eminentemente idraulica; il n° **4** ci mostra la composizione di una calce idraulica che confina coi *cementi*, e dicesi perciò *calce idraulica limite;* i numeri **5** e **6** mostrano la composizione dei cementi; il n° **6** è migliore del n° **5**; il n° **7** è un cemento ricchissimo di silicato d'allumina, e stabilisce quasi il limite, al di là del quale non si ha più cemento, ma pozzolana, e dicesi perciò *cemento limite;* il n° **8** dà la composizione d'una pozzolana.

Nelle analisi che finora siamo venuti riferendo, non è fatta parola di alcuni materiali che in proporzione variabile, ma pur costante, si trovano nelle pietre da calci più o meno idrauliche: vogliamo dire gli alcali potassa e soda.

Dai lavori analitici di Kuhlmann sulla nitrificazione, e sulla composizione dei materiali da costruzione, risulta che le basi, soda e potassa, non mancano mai nelle pietre calcari e nelle argille che accompagnano la calce nelle pietre da calce idraulica. Questo diligente autore osservò, che lisciviando le calci già state sottoposte alla cottura ottengonsi soluzioni alcaline, contenenti potassa e soda, e queste più abbondanti se la calce è dotata di idraulicità: le sperienze eseguite sopra cementi di Francia (Poully, Vassy-les-Avallons, Boulogne) e su quelli d'Inghilterra (Londra), diedero il medesimo risultamento.

Le analisi di Kuhlmann vengono a collimare con quelle che più recentemente vennero istituite da Knauss sopra parecchie pietre che forniscono cementi idraulici, dei quali specialmente si fa uso in Inghilterra. Di queste analisi crediamo utile presentare in un quadro i risultamenti:

		1	2	3
Materie insolubili nell'acido cloridrico	Quarzo (1)	6,0	12,3	9,2
	Silice	10,5	9,0	8,1
	Ossido di ferro . . .	1,2	1,9	2,1
	Allumina	2,5	2,4	3,8
		20,2	25,6	23,2
Materie solubili nell'acido cloridrico	Silice	0,7	0,6	0,5
	Ossidi di ferro e manganese	11,6	6,3	2,3
	Allumina	4,3	1,1	1,6
	Carbonato di calce . .	52,4	57,8	68,7
	» di magnesia .	7,0	5,7	2,3
	Potassa	0,8	0,9	0,7
	Soda	0,2	0,2	0,3
	Acqua	2,8	1,8	0,4
		100,0	100,0	100,0

N° **1**. È un calcare della contea di Kent di colore bruno-giallo, che abbonda di cristalli di spato calcare. Se ne prepara il cemento che dicesi *Sheppy-cement*.

N° **2**. È un calcare della contea di Essex: fornisce il cemento *Harwich-cement*.

N° **3**. È un calcare della contea di York, grigio-azzurro. Serve a preparare il *Whiteby-cement*.

§ **1408**. — Come per le calci aeree così per le idrauliche è necessaria la cottura perchè se ne sviluppino le proprietà. Quest'operazione si eseguisce entro forni non diversi, per costruzione, da quelli che già descrivemmo altra volta (§ 1385 e seg.), nei quali il lavoro può essere intermittente o continuo.

L'effetto della cottura è qui ancora la scomposizione dei carbonati e l'isolamento degli ossidi metallici che ne sono le basi (calce, magnesia). Se non che il trovarsi in contatto, durante questa operazione, il carbonato di calce ed il silicato d'allumina, e la contemporanea presenza degli alcali, potassa e soda, sono circostanze che debbano complicare il risultamento finale della cottura. È infatti conosciuta l'influenza che esercitano sopra i silicati gli alcali (potassa, soda, calce) caustici, allorchè si trovano a reagire con essi sotto l'influenza

(1) Si intende sotto il nome di quarzo la silice non combinata.

del calore. Operano gli alcali scomponendo i silicati, e staccandone l'acido silicico con cui essi hanno tendenza a combinarsi per via secca, a formar silicati. La formazione di questi prodotti ha luogo quando la temperatura ascende a tal grado che determini la fusione dei medesimi. Ma prima ancora che si pervenga a questo limite, gli alcali operando sui silicati li modificano per guisa che disposti si mostrino alla scomposizione, vuoi sotto l'influenza degli acidi, vuoi sotto quella degli alcali (basi gagliarde). La silice, in questo caso, soffre quella modificazione di cui dicemmo a suo tempo, per la quale essa si dimostra quindi solubile (§ 330 e seg.). Considerando ora la composizione delle calci più o meno idrauliche si scorge che la calce, la potassa, la soda vi si rinvengono associate al silicato d'allumina, su cui esse devono esercitare la loro azione chimica, come la debbono esercitare altresì, forse più debolmente, sopra la silice che per avventura vi si trovasse non combinata, e disporre queste sostanze a reazioni, delle quali esse sarebbero state incapaci prima della cottura. Si aggiunga che l'allumina essa pure è capace di combinarsi colle basi gagliarde sotto l'azione del calore, che perciò questa sua proprietà deve concorrere a determinare lo scomponimento dell'argilla mista intimamente alla calce, e con essa arroventata.

L'azione che la calce esercita come fondente sul silicato d'allumina si mostra nelle calci idrauliche allorquando durante la cottura queste soggiaciono a troppo forte riscaldamento: esse allora si vetrificano in parte, e mostrano segni manifesti di fusione, e di scorificazione. È pertanto necessario che la cottura delle calci si faccia a temperatura inferiore a quella, a cui possono cuocersi senza inconveniente le calci grasse o magre, non contenenti silicati.

La modificazione, che dicemmo indursi dalla cottura nei componenti delle calci idrauliche, emerge da questo fatto, che una calce idraulica cotta di recente, si discioglie per lo più in totalità nell'acido cloridrico, o se vi lascia un residuo insolubile, questo è di gran lunga minore del residuo che la medesima calce avrebbe lasciato prima della sua scomposizione mediante il calore. La qual cosa risulta dai dati numerici che qui consegniamo, relativi alle analisi eseguite dal citato chimico sig. Knauss, sopra i prodotti della cottura delle tre pietre da calce idraulica (cemento), delle quali (crude) si riferirono le analisi nel paragrafo precedente :

		1	2	3
Materie insolubili nell'acido cloridrico	Quarzo	6,2	8,3	11,0
	Silice	0,3	0,5	2,8
	Ossido di ferro . . . / Allumina	1,3	1,7	4,4
		7,8	10,5	18,2
Materie solubili nell'acido cloridrico....	Silice	19,4	17,4	9,1
	Ossido di ferro con mang.	49,2	12,4	7,1
	Allumina	7,3	4,6	9,8
	Calce	48,2	46,1	49,6
	Magnesia	2,7	3,7	1,6
	Potassa	0,8	0,9	0,8
	Soda	0,2	0,2	0,2
	Acido carbonico . . .	3,4	3,6	2,7
	Acqua	1,0	0,7	0,9
		100,0	100,0	100,0

Scorgesi da questi numeri come nei cementi cotti la silice combinata all'allumina si rinvenga pressochè tutta resa solubile nell'acido cloridrico, e come solubile pure vi si trovi la quasi totalità dell'allumina (1).

L'influenza della calce nel promuovere cotesta mutazione non può essere messa in dubbio: opera la calce a modo di fondente, il quale non porta l'opera sua che ad un grado determinato, oltre al quale avverrebbe la vetrificazione.

Egualmente debbono concorrere alla scomposizione del silicato di allumina le basi potenti, soda e potassa, che, come dicemmo, vennero costantemente trovate nelle pietre calcari da Kuhlmann, e da coloro che dopo di lui sottoposero a ricerche analitiche analoghi materiali.

L'azione della potassa e della soda sui silicati sotto l'azione del calore è a tutti nota: essi debbono tendere ad unirsi colla silice e coll'allumina, e costituirsi in silicato ed alluminato.

Finalmente non possiamo tacere di un'altra mutazione a cui soggiace il silicato d'allumina quando si sottopone alla calcinazione. Il continuato riscaldamento rende il silicato d'allumina scomponibile,

(1) Nel num. 2 si rinviene sciolta altresì una parte della silice che prima della cottura era insolubile (quarzo).

per guisa, che se prima resisteva all'azione degli acidi e degli alcali, dopo la torrefazione si discioglie in quelli ed in questi; così se si tratta argilla torrefatta con acido cloridrico, se ne esporta allumina; se poi si tratta con soluzione di potassa, se ne toglie silice. La torrefazione pertanto induce nel silicato di allumina una modificazione profonda, per la quale esso cede all'opera di reagenti che prima sarebbero rimasti senza effetto sopra di essa.

§ **1409.** — Le calci idrauliche si comportano in modo particolare nella idratazione. La presenza del silicato d'allumina, che costituisce una parte del loro peso tanto più rilevante quanto più esse si distinguono per idraulicità, fa sì che meno appariscenti risultino i fenomeni che accompagnano il loro idratarsi.

Le calci idrauliche poco si scaldano pel contatto dell'acqua; esse si mostrano lente nell'idratarsi, e si rigonfiano poco: talchè alcune o conservano pressochè la primitiva loro forma dopo l'idratazione, o solo cadono in polvere grossolana. Quindi la necessità di coadiuvare la penetrazione dell'acqua, e lo spappolamento con mezzi meccanici, riducendo la calce in pezzi alquanto minuti, e premendo questi, e disfacendoli colla marra.

Le calci eminentemente idrauliche, e quelle che per la loro istantanea presa ebbero il nome di *cementi idraulici*, si dispongono ad essere impiegate nelle costruzioni colla triturazione: macinate in polvere sottile s'introducono in barili, chiusi per quanto è possibile, perchè l'aria non vi abbia accesso, ed in questa forma si smerciano. Non è a dirsi come cosa indispensabile sia che i barili non diano accesso all'aria, e si conservino in luoghi, i quali sieno, per quanto si può, asciutti.

Come le calci aeree, così le idrauliche, si mescolano con una certa quantità di sabbia, per convertirle in malte. La proporzione della sabbia che può mescolarsi alle calci idrauliche è sempre tenue, e ciò in virtù del debole rigonfiamento che esse prendono nell'idratazione.

Le calci idrauliche non possono convertirsi in poltiglia (idrato) e conservarsi in questo stato, siccome si fa colle calci aeree grasse o magre che esse sieno. Idratate, e ridotte a pasta molle, ed abbandonate a se stesse in una fossa, coperte d'acqua, esse cominciano ad addensarsi, poi s'induriscono. In questi fatti risiede appunto la ragione del loro impiego nelle costruzioni sommerse: onde è che soggiornando esse lungo tempo nella fossa, vi soffrono quelle metamorfosi,

nelle quali consister dovrebbe la loro utilità nelle opere muratorie. Ciò fatto esse restano inerti, e non danno più che malte cattivissime. Le calci eminentemente idrauliche debbono per tanto adoperarsi istantaneamente, appena idratate, e, come dicesi, calde: questa norma è specialmente indispensabile pei cementi, la cui presa succede pochi minuti dopo l'idratazione. Le calci poco idrauliche possono tuttavia conservarsi nella fossa per qualche giorno prima di porsi in opera; e questa pratica sarà da seguirsi siccome giovevole: essa assicura l'esito della idratazione, la quale nelle calci idrauliche riesce più lenta che nelle aeree.

Le calci idrauliche non prendono istantaneamente la durezza finale di cui sono capaci: cominciano esse a rappigliarsi in una pasta densa, la quale tuttavia non ha ancora durezza, e facilmente si lascia rigare e penetrare da una punta di ferro; ma col tempo, e dopo un periodo più o meno lungo, si mostra il vero indurimento, il quale ascende a tal grado che la malta si converte in una vera pietra. Tale mutazione avviene sotto l'influenza dell'acqua (1): questa talvolta si separa dalla malta che s'indurisce, e mostra reazione fortemente alcalina, come un liscivio caustico: è questo un fenomeno che dipende dalla presenza della potassa e della soda nelle pietre calcari: esso è in armonia colle osservazioni di Kuhlmann sulle efflorescenze delle opere murali.

§ 1410. — La natura dei materiali che trovansi nelle calci idrauliche cotte, ci spiega il come esse s'induriscano e facciano presa sotto l'acqua.

Precipua cagione di questo fenomeno è certamente la reazione tra la calce caustica ed il silicato d'allumina, disposto a scomporsi, ed a

(1) Per avere un criterio della maggiore o minore prontezza colla quale s'induriscono i materiali idraulici, Vicat tien conto del tempo che passa dal momento della idratazione a quello in cui i materiali stessi possono resistere, senza dar segno di cedere, alla pressione di un peso determinato, sopra una determinata estensione della loro superficie. Perciò egli si serve d'una massa di piombo del peso di 300 grammi, a cui sta unita un'asticella d'acciaio cilindrica, liscia, il cui estremo libero è tagliato verticalmente al suo asse, ed ha un diametro di millim. 1,2. Questo estremo si appoggia sul materiale indurito, sicchè graviti verticalmente, su di una superficie corrispondente, il peso intero di 300 gr. Il termine di compiuto indurimento è raggiunto quando sulla superficie premuta non si osserva infossamento.

cedere de' suoi elementi alla calce. Questa reazione sarebbe impossibile senza l'intervento dell'acqua, la quale nella malta preparata basta non soltanto all'idratazione della calce, ma altresì a sciogliere una parte di questa ed a disporla a chimiche reazioni. È fatto conosciuto dai Chimici, che la silice gelatinosa diluita con acqua di calce, toglie con sè questa base, a cui si combina, formando un silicato insolubile: ora, la silice proveniente dalla scomposizione di un silicato col mezzo delle basi gagliarde, è appunto silice gelatinosa, o, per dir meglio, che per essere tale non aspetta che l'intervento dell'acqua.

Ella è adunque cosa naturale l'ammettere che nell'idratazione delle calci idrauliche una parte della silice del silicato d'allumina si cangi in silicato di calce, il quale dapprima molle e pastoso, ben presto prende coesione e durezza. Al quale effetto può altresì concorrere quella parte di silice che nelle analisi fu indicata come quarzo, e che per l'azione della calce venne, durante la cottura, convertita in silice attiva, e capace di combinarsi (1). L'acqua è, in queste reazioni, necessaria, sia per dare mobilità alle molecole della calce, sia per combinarsi col silicato di calce a misura che si va formando (2). Il trovarsi in natura silicati doppi di calce e di allumina idratati (la

(1) Rammentiamo qui la calce di Sennonches (§ 1405, pag. 281), nella quale non si trova silicato di allumina, sibbene silice in istato di potersi combinare colla calce (silice gelatinosa), e la quale mostra manifestissima l'idraulicità. Aggiungiamo che le sperienze recenti di Chatoney e Rivot dimostrarono potersi ottenere ottime calci idrauliche triturando in polvere sottile la pietrafocaja (silice piromaca), mescolandola con calce grassa pura, e cuocendo il miscuglio. Le proporzioni sarebbero, secondo essi, di silice 20 a 22, carbonato di calce da 80 a 78. Vedi la memoria di questi autori: *Annales des mines*, 5me série, tome IX, 2me livraison.

(2) Giova qui rammentare alcuni fatti che illustrano la teoria che qui andiamo svolgendo. Alcuni silicati, detti *zeoliti*, che insieme con silicato d'allumina contengono silicato di calce e di soda, e sono solubili negli acidi senza preventiva calcinazione, con separazione di silice gelatinosa, hanno la proprietà di produrre l'indurimento della calce quando con essa si mescano in polvere, senza che preceda la calcinazione loro. I feldspati (§ 651), i quali non operano sulla calce nel loro naturale stato, se si calcinano con calce, e quindi si mescano a calce idratata, promuovono l'indurimento di questa.

La *prenite* (combinazione di silicato d'allumina e silicato di calce con acqua di idratazione) mista cruda alla calce non ne promuove l'indurimento, sibbene

Prenite ad esempio), è un fatto che mostra la tendenza dei silicati di allumina e di calce a combinarsi, e formare un silicato doppio idratato, quale appunto è naturale si debba formare nelle circostanze che accompagnano l'indurimento delle calci idrauliche e dei cementi.

Nel fenomeno dell'indurimento delle malte idrauliche possono prender parte ancora gli altri materiali che l'analisi chimica ha dimostrato compagni della calce e del silicato d'allumina.

Meritano speciale menzione gli alcali potassa e soda. È cosa ben conosciuta che i silicati di queste basi si scompongono in contatto colla calce idratata. Il vetro solubile (§ 447 e 495), sciolto nell'acqua, quando vi s'aggiunge acqua di calce, fornisce un precipitato di silicato di calce, mentre una parte dell'alcali è ridotta a causticità. Se, come non è a dubitarsi, formansi silicati di potassa e di soda nella calcinazione delle pietre calcari, non può neppur porsi in dubbio che questi concorrano col loro acido silicico all'indurimento della calce (1).

L'ufficio della magnesia nelle calci idrauliche è analogo a quello della calce. Quest'ossido metallico, il quale si mostra inerte nelle calci aeree, e nuoce alle loro qualità rendendole magre, può nelle calci idrauliche prender parte nella produzione del fenomeno della presa. È cosa conosciuta che la magnesia si può combinare colla silice per via umida. Alquanta magnesia aggiunta a silicato di potassa

produce questo effetto quando dapprima venne calcinata; la calcinazione la rende solubile nell'acqua, con separazione di silice gelatinosa.

L'allumina di per sè aggiunta alla calce non pare capace di produrre fenomeni d'idraulicità. Berthier osservò che un miscuglio di calce e di allumina calcinate insieme si spegne nell'acqua, ma non s'indurisce. La tendenza tuttavia dell'allumina a combinarsi colla calce non può mettersi in dubbio. Se si mescono allumina gelatinosa ed acqua di calce, questa perde immediatamente la sua alcalinità. I signori Chatoney e Rivot, nel citato loro lavoro intorno ai cementi idraulici, ammettano che nella cottura delle pietre contenenti calce e silicato di allumina, si formi silicato doppio di allumina e di calce; che poi, in contatto coll'acqua, questo composto si disfaccia, e generi silicato di calce, ed alluminato di calce, onde la presa consecutiva alla idratazione. Vedi *Annales des mines*, 5me série, tome IX, 2me livraison.

(1) Kuhlmann osservò che le calci mediamente idrauliche, prendono i caratteri di calci eminentemente idrauliche quando le pietre calcari che le forniscono si calcinano con 8 o 10 0[0 del loro peso di potassa (carbonato di potassa).

sciolto nell'acqua, ne toglie la silice, e si cangia in silicato. È adunque da credersi che quando questa base idratata si trovi in presenza del silicato d'allumina modificato per la cottura nella pietra calcare idratata, operi come la calce, prendendo seco una parte della silice. Recenti osservazioni di Fuchs dimostrarono che più proclive a convertirsi in silicato si mostra una calce magnesiaca che la pura calce: il che sembra trovare la sua ragione nella tendenza che hanno ad unirsi in chimica combinazione i silicati di calce e di magnesia, formando silicati doppi, dei quali non mancano esempii in natura (1). La quale osservazione viene ancora avvalorata da una osservazione di Wagenmann, il quale vide che quando si precipita un silicato solubile con un sale di magnesia (preparazione della schiuma di mare artificiale, § 615), si ottiene silicato di magnesia, il quale difficilmente acquista coesione; che per l'incontro il precipitato s'indurisce in guisa da potersi lavorare al tornio ed allo scalpello (come la schiuma di mare naturale), quando per la precipitazione si adopera un misto di un sale di calce e di magnesia ad un tempo, da cui emerge un doppio silicato.

Da quanto abbiamo esposto finora risulterebbe pertanto che i materiali attivi nel produrre l'idraulicità sono per una parte la silice, ed il silicato d'allumina, per l'altra la calce, la magnesia, e come coadiutori di questi gli alcali potassa e soda: di questi materiali le parti sono manifeste da quanto fu detto in precedenza.

Quanto al sesquiossido di ferro è generale opinione che ad esso non si possa attribuire influenza diretta nella produzione dell'idraulicità. La quale sentenza tuttavia non pare inappellabile, e verrebbe

(1) Fuchs osservò che anche senza l'intervento della silice, la calce e la magnesia sono capaci di indurirsi quando si trovano in contatto coll'acqua. Alcune dolomiti poco silicifere, forniscono tuttavia calci che si induriscono sotto l'acqua (idrauliche). Dumas osservò che un miscuglio costituito presso a poco di 1 eq. di calce e di 1 eq. di magnesia (MgO 56,8 — CaO 44), s'indurisce sensibilmente sotto l'acqua. Per verità non si potrebbe facilmente trovare la spiegazione di questi fatti, e metterli in armonia coll'esperienza, la quale mostra in generale riuscire a poco buon risultamento le calci magnesiache aeree, sia nelle costruzioni fuori di terra, sia nelle costruzioni sommerse. È egli possibile che si formi un doppio idrato di calce e di magnesia, capace di prendere coesione e durezza? Potrà egli questo idrato resistere all'azione continuata dell'acqua? Gli indurimenti osservati in cotesti casi furono essi permanenti?

resa meno autorevole, dalle sperienze di Malaguti e Durocher (1). Miscugli di silice, allumina, calce e sesquiossido di ferro vennero da questi chimici sottoposti a calore rosso-scuro, quindi immersi entro acqua di calce: dopo alcun tempo d'immersione, trovaronsi essi modificati chimicamente, e separati in due strati: l'uno superiore fioccoso, e privo di coesione; l'altro inferiore duro, aderente al recipiente, e costituito, in gran parte, da sesquiossido di ferro e da calce. Dalle loro osservazioni risulterebbe ancora, che la proporzione dello strato indurito, tanto più si mostrò ragguardevole quanto più predominante si trovò nei miscugli impiegati il sesquiossido di ferro. Si aggiunge a queste osservazioni che l'analisi dimostra la presenza del sesquiossido di ferro in pressochè tutti i calcari che godono d'idraulicità. D'altra parte è cosa che non può mettersi in dubbio la possibilità di combinare il sesquiossido di ferro con le basi energiche, siccome osservò Fremy avvenire colla potassa e colla soda, dalle quali certamente non molto lontana per gagliardia di affinità si dimostra la calce. L'influenza poi del sesquiossido di ferro nel produrre l'indurimento delle calci si mostra specialmente nei miscugli delle calci grasse colle materie pozzolaniche, delle quali parleremo tra poco (2).

§ 1411. — Dicemmo denominarsi *cementi* le calci idrauliche, la cui presa è, per così dire, istantanea, e si effettua in pochi minuti. Le reazioni che hanno luogo nell'indurimento di questi materiali sono da tenersi siccome identiche a quelle per le quali s'induriscono le calci meno di esse pronte a consolidarsi. Diamo qui la composizione di alcuni di questi materiali, i quali sono più rinomati:

(1) Memoria presentata all'Accademia delle scienze di Parigi. V. *Technologiste*, 1854 dicembre.

(2) L'ossido di manganese è sempre in piccola proporzione nelle calci, la parte sua non può essere che secondaria; tuttavia le sperienze di Kuhlmann parrebbero dimostrare la possibilità d'una sua combinazione colla calce. Quanto al sesquiossido di ferro ricordiamo che Pelouze osservò combinarsi il sesquiossido di cromo con grande facilità colla calce: nessuno ignora essere molto vicini per indole chimica il sesquiossido di cromo e quello di ferro. Che inoltre precipitando contemporaneamente calce e sesquiossido di ferro da un misto di sali di queste basi, lo stesso signor Pelouze conseguì un precipitato bianco, che è un composto dei due ossidi (ferrito di calce).

Cemento Portland, grandemente lodato ed impiegato in Inghilterra (1).

Materie insolubili nell'acido cloridrico....	Quarzo	8,1
	Silice	0,5
	Ossido di ferro ed allumina	0,8
		9,4
Materie solubili nell'acido cloridrico.......	Silice	15,9
	Ossido di ferro	4,5
	Allumina	6,5
	Calce	57,0
	Magnesia	2,5
	Potassa	1,0
	Soda	0,2
	Acqua	0,4
	Acido carbonico	2,6
		100,0

Composizione di un cemento inglese stato analizzato da Pfaff (2).

Calce	39,40
Allumina	7,40
Magnesia	0,41
Potassa	1,07
Soda	0,78
Ossido di ferro	11,06
Silice	23,45
Acido carbonico	9,74
» solforico (3)	1,52
» fosforico	0,34
Solfo	0,48
Acqua	2,94
	100,00

(1) Analisi eseguita dal sig. Krauss sul cemento già cotto e preparato per l'uso.

(2) *Technologiste*. Agosto 1854.

(3) Evidentemente si tratta qui d'un cemento già preparato colla cottura. L'acido solforico ed il solfo provengono dai combustibili impiegati.

Cementi francesi.

	Boulogne	Pouilly	Argenteuil
Carbonato di calce	61,6	57,2	63,0
» di magnesia . . .	—	3,6	4,0
» di protossido di ferro	6,0	6,6	—
Argilla (silicato d'allumina) . .	22,8	25,2	27,0
Acqua	6,6	7,4	6,0
	100,0	100,0	100,0

§ 1412. — Le mutazioni chimiche alle quali vanno soggette le calci idrauliche in contatto coll'acqua, sono diverse grandemente da quelle che avvengono nelle calci aeree impiegate negli edifizii emersi. Per la qual cosa la destinazione e gli usi di quelle e di queste trovasi naturalmente segnata. È tuttavia cosa conosciuta che, e calci idrauliche e cementi si adoprano con vantaggio altresì nelle costruzioni aeree. L'esperienza dimostra molto maggiore solidità conseguirsi, e molto più rapida presa nelle opere muratorie, allorchè non di calci grasse, ma di idrauliche si fa uso. Così ad incrostare pareti di edifizii impiegansi ben sovente calci e cementi idraulici. Questi ultimi servono a fare ornamenti, e vasi, e fregi, coi quali si adornano edifizii, giardini ecc. Pel qual uso essi si convertono in poltiglia molle con addizione di alquanta sabbia fina omogenea, e si gittano in uno stampo,

Diamo qui l'analisi della pietra calcare che fornisce il cemento Parker, detto *cemento romano*. Esso s'impiega a Londra per incrostare le case: s'impiegò in arginature a Cherbourg. Per l'incrostazione delle case si adopera misto a 60 per 100 di sabbia quarzosa fina; la presa si fa in 15 o 20 minuti:

Carbonato di calce	65,7
» di magnesia	0,5
» di protossido di ferro	6,0
» di manganese	1,6
Silice	18,0
Allumina	6,6
Acqua	1,6
	100,0

da cui, induriti, si estraggono. Le facciate delle case di Londra sono incrostate generalmente con cemento idraulico.

La spiegazione di questo fatto riesce facile. Nella costruzione degli edifizii, specialmente quando si fa uso di mattoni, le calci trovansi immollate abbondantemente con acqua; i mattoni imbevuti a saturazione di questo liquido; non manca pertanto nelle costruzioni recenti l'elemento necessario alla presa dei cementi idraulici (calci-cementi). Fatta la presa, in virtù delle reazioni che più sopra svolgemmo, può sottentrare ancora l'azione dell'acido carbonico, da cui una parte della calce sarà convertita in idrocarbonato: ma questa azione successiva non distruggerà la presa già fatta in precedenza, anzi con essa concorrerà a dar resistenza all'opera muratoria. La pratica ha insegnato che quando specialmente s'impiegano calci idrauliche negli edifizii emersi, l'abbondare nell'acqua, durante la costruzione, è giovevole alla solidità dell'edifizio.

Che le calci idrauliche ed i cementi già induriti, esposti all'aria, assorbano acido carbonico, risulta patentemente dalle analisi di Knauss eseguite sopra cubi preparati con cementi inglesi, dei quali, crudi e cotti, già abbiamo date precedentemente le analisi.

		1 (1)	2	3
Materie insolubili nell'acido cloridrico....	Quarzo	8,4	3,1	7,8
	Silice	3,8	1,2	1,2
	Ossido di ferro, Allumina	2,5	0,6	0,4
		14,7	4,9	9,4
Materie solubili nell'acido cloridrico....	Silice	8,1	17,6	9,2
	Ossido di ferro e tracce di manganese	6,6	9,5	6,1
	Allumina	5,9	6,6	9,5
	Calce	42,8	36,6	40,0
	Magnesia	1,9	1,7	1,6
	Potassa	1,0	1,1	1,0
	Soda	0,3	0,2	0,2
	Acqua	6,9	8,3	8,6
	Acido carbonico	11,8	13,5	14,4
		100,0	100,0	100,0

(1) Questi numeri d'ordine corrispondono a quelli delle analisi riferite a p. 285 e pag. 287.

§ 1413. — Le calci idrauliche ed i cementi possono artificialmente imitarsi. Quando infatti si possegga un carbonato di calce, che fornisca calce aerea più o meno grassa, sarà possibile con essa ottenere una calce idraulica, ed anche un cemento, coll'aggiungerle una conveniente proporzione d'argilla (silicato d'allumina), e calcinando il miscuglio reso bene omogeneo: è questa appunto l'arte del fabbricare le calci ed i cementi idraulici artificiali.

Due procedimenti si seguono per preparare le calci idrauliche: il primo è praticabile quando si posseggono calcari di poca durezza, i quali facilmente si lasciano spappolare coll'acqua, e si riducono a poltiglia omogenea, quale è la creta; il secondo è inevitabilmente da seguirsi quando il calcare è compatto e duro.

Nel primo caso si sottopone il calcare ad una triturazione insieme con acqua, poi vi si aggiunge una conveniente proporzione d'argilla, e con essa s'incorpora finchè tutto sia ridotto in massa omogenea. La pasta così preparata si conforma in piccole masse a modo di mattoni triangolari o rettangolari col mezzo di uno stampo. Così conformata si lascia sotto tettoie a seccare, poi si sottopone alla cottura nei forni a lavoro intermittente o continuo, e si cuoce come le calci idrauliche naturali. A Parigi (1), la creta, che colà abbonda, si mesce a 14,3 % di argilla. La triturazione si fa con macine che si muovono in un truogolo circolare, in cui il miscuglio si converte in una poltiglia molle: questa è trasportata entro bacini, dove l'acqua si separa, mentre le materie che vi erano sospese formano sedimento. Si dà scolo all'acqua: la massa molle si conforma in mattoncelli che poi si fanno cuocere entro forni a lavoro continuo: il combustibile è il litantrace minuto che si alterna colla calce.

Il prodotto di questa fabbricazione si discioglie compiutamente negli acidi; esso si compone come segue:

Calce caustica		74,60
Argilla	Silice	15,87
	Allumina	7,93
Sesquiossido di ferro		1,60
		100,00

(1) Fabbrica del signor Saint-Léger.

Coll'idratazione essa cresce di 0,65 del suo volume.

A vece di adoperare la creta che si trova solo in alcune regioni, potrannosi in parecchi casi adoperare le marne calcari. L'analisi di queste farà conoscere quanto di argilla dovrassi loro aggiungere affine di conseguire un miscuglio che fornisca calce più o meno attivamente idraulica.

Le marne non hanno molta coesione, facilmente si spappolano nell'acqua, e si prestano alla mescolanza con argilla prima della cottura.

Nel secondo caso il calcare grasso si sottopone alla cottura, e si rende caustico, poi si idrata, e, ridotto a poltiglia, si mesce colla voluta proporzione d'argilla: la pasta conformata in pani si cuoce una seconda volta.

La calce preparata in questa maniera costa alquanto più che quella che non va soggetta che ad una sola cottura, ma insieme sembra essere di migliore qualità.

Si comprende che non solo le calci idrauliche, ma altresì i cementi idraulici possono imitarsi, purchè la proporzione di silicato d'allumina si porti fino al limite a cui si trova nei cementi. La riuscita tuttavia di questa fabbricazione non si ottenne ancora così soddisfacente quanto quella delle calci idrauliche.

§ **1414**. — Un argomento importante venne in questi ultimi anni trattato da Chimici distinti, quello delle alterazioni alle quali vanno soggette le calci idrauliche impiegate nelle costruzioni che sono bagnate dall'acqua marina. In alcune opere, collocate nella condizione accennata, si osservò che le malte, dopo aver fatta la presa, si rammolliscono, si spappolano, e vengono esportate, là specialmente dove le onde agitate le battono. L'alterazione di coteste malte si osserva specialmente quando frescamente messe in opera trovansi tosto a contatto dell'acqua marina. L'alterazione è per lo più rimarchevole in ciò che la calce trovasi quasi totalmente eliminata, e che ad essa si sostituisce la magnesia. Spesso trovasi la calce arricchita di acido carbonico. Talvolta la calce trovasi eliminata senza che ad essa venga a sostituirsi la magnesia, alterazione identica a quella che si produrrebbe da un'acqua dolce ricca assai d'acido carbonico. I cementi che più vanno soggetti a tali alterazioni sono quelli che sono poco pronti alla presa: meno facilmente si alterano quei cementi che s'induriscono quasi istantaneamente, tuttochè essi pure vadano soggetti a fessurarsi; in essi scompare una porzione della calce, a cui talvolta

si sostituisce la magnesia. I signori Malaguti e Durocher, ai quali sono dovute le succitate osservazioni, credono meno soggetti ad alteramento alcuni materiali idraulici, perchè contenenti sesquiossido di ferro. D'opinione diversa è Vicat. Avendo egli avvertito sostituirsi la magnesia alla calce nei cementi delle costruzioni marine, fu condotto a considerare come mezzo efficace per opporsi alla distruzione degli edifizii marittimi l'impiego di malte idrauliche contenenti magnesia, il materiale cioè che l'acqua marina depone nei cementi stessi esportandone la calce. I signori Malaguti e Durocher opinarono invece la risoluzione del problema consistere nella scelta dei cementi idraulici che più abbondano di sesquiossido di ferro. Secondo le loro osservazioni, i cementi più resistenti all'acqua del mare sono quelli appunto nei quali predomina il sesquiossido di ferro; il quale, giusta quanto osservarono i succitati Chimici, non si comporta come corpo inerte nei materiali idraulici, ma concorre efficacemente nel produrre l'indurimento. Opinione questa che non venne ancora accettata dal Vicat, il quale sostenendo l'efficacità della magnesia, propone di comporre cementi in guisa che colla idratazione si convertano in silicati doppi di allumina e di magnesia, i quali, dice egli, riescono efficacissimi nell'acqua del mare. L'esperienza verrà senza fallo a dilucidare la questione (1).

(1) I signori Chatoney e Rivot hanno più recentemente trattata con molta accuratezza la questione dei cementi da adoperarsi nelle costruzioni marine. Secondo essi l'ossido di ferro esiste sempre in piccola proporzione, e può considerarsi come inerte nella presa e nella cottura delle calci idrauliche. Nelle pietre calcari che forniscono *cementi*, se assoggettati a cottura molto prolungata, l'ossido di ferro, mutato in protossido, può combinarsi colla silice e coll'allumina durante la cottura: scomponendosi i silicati per via umida nell'idratazione e nella presa, il protossido può convertirsi in sesquiossido e combinarsi colla calce. Pensano gli autori che il composto che si forma in tal caso, sarebbe assai instabile in contatto dell'acqua marina, e perciò poco influente sulla stabilità del cemento. Secondo i citati autori i cementi utili nelle costruzioni in mare debbono comporsi essenzialmente di calce, silice ed allumina, o meglio solo di calce e silice, e contenere una proporzione di calce libera che possa mutarsi in carbonato in contatto coll'acqua marina: lo strato di carbonato di calce protegge la costruzione dalle alterazioni che v'indurrebbe la penetrazione dell'acqua marina. Reputano essi giovar, meglio che i cementi naturali, quello che si preparerebbe calcinando carbonato di calce e silice piromaca porfirizzata. V. *Annales des mines*, 5me série, tome X, 4me livraison. 1856.

§ 1415. — **Analisi delle calci e dei cementi.** — Da quel tanto che finora dicemmo della natura diversa delle calci e dei cementi, e della relazione che ha l'indole loro, il loro modo di comportarsi nelle costruzioni, colla loro chimica composizione, risulta ad evidenza la utilità di potere con mezzi facili e speditivi riconoscere la composizione di una pietra calcare. Questo problema di analisi chimica, che riuscirebbe assai lungo a risolversi quando si volessero riconoscere non solo, ma determinare quantitativamente *tutti* i corpi che possono prender parte nella composizione di un calcare, si rende semplice quando solo si voglia trarne indicazioni bastantemente sicure ed utili alla pratica di chi deve o valersi di tali materiali, e sceglierli a seconda dei casi diversi di costruzione, o prender norma dalla loro composizione per dirigersi nella loro preparazione.

Le pietre calcari, trattate con acido cloridrico debole, ora vi si disciolgono compiutamente, ora lasciano un residuo insolubile. Le prime risultano unicamente da carbonati, le seconde contengono contemporaneamente silicati insolubili, e talvolta ancora silice (quarzo).

Le pietre calcari, solubili nell'acido cloridrico debole, possono essere di puro carbonato di calce (calci grasse per eccellenza), o contenere ad un tempo carbonati di calce e di magnesia, talvolta con alquanto carbonato di protossido di ferro e di protossido di manganese.

La soluzione ottenuta col mezzo dell'acido cloridrico, evaporata a segno che l'eccesso d'acido cloridrico ne sia discacciato, non s'intorbida per addizione d'acqua di calce, quando non vi è nè magnesia, nè ossidi di ferro o manganese. Nel caso contrario, l'acqua di calce aggiunta in proporzione conveniente ne precipita magnesia, ed insieme i protossidi di ferro o manganese che contemporaneamente fossero disciolti nell'acido cloridrico. Si riconosce facilmente la presenza di questi due ultimi ossidi da ciò che il precipitato, bianco o poco colorato al momento della precipitazione, si colora in bruno coll'esposizione all'aria.

Nel residuo insolubile nell'acido cloridrico trovansi l'allumina e la silice combinate; spesso sabbia o silice non combinata, talvolta sesquiossido di ferro. L'aspetto di questa materia fa ordinariamente conoscere se vi sia silice non combinata; questa si può separare dal silicato d'allumina, diluendo la materia con acqua, e decantando il liquido torbido dopo qualche minuto di riposo.

La presenza del sesquiossido di ferro si riconosce al colore giallo o bruno della materia insolubile, ed alla colorazione rossa più viva che essa prende colla calcinazione.

L'acido cloridrico debole discioglie talvolta alquanto sesquiossido di ferro: il liquido allora è colorato in giallo: se vi si aggiunge un legger eccesso d'ammoniaca, vi si mostra un precipitato bruno fioccoso. Egualmente ne precipita sesquiossido di ferro l'acqua di calce.

Nel precipitato che si produce dall'ammoniaca può trovarsi allumina, di cui una porzione spesso si discioglie nell'acido cloridrico. Questa si riconosce, trattando il precipitato stesso prodotto dall'ammoniaca con una soluzione di potassa caustica bollente, che discioglie l'allumina, non l'ossido di ferro. La soluzione potassica saturata con acido cloridrico, fornisce, aggiungendovi ammoniaca, un precipitato bianco gelatinoso d'allumina.

Questi saggi esplorativi bastano a disvelare la natura della pietra calcare. Col procedimento seguente se ne potrà determinare quantitativamente i varii componenti.

Si triturerà alquanto della pietra calcare, e pesatene esattamente 10 grammi si terranno per alcune ore ad una temperatura di +120° incirca, finchè esse non perdano più del loro peso: la diminuzione di questo darà la quantità d'acqua che la pietra contiene. D'altra parte si prenderanno ancora 10 grammi della pietra medesima, e, col mezzo dell'apparecchio che abbiamo descritto al § 1307, si determinerà la proporzione d'acido carbonico che essa contiene.

Prendonsi allora altri 10 grammi della pietra medesima, e si trattano a freddo con acido cloridrico. Disciolgonsi i carbonati di calce e di magnesia (spesso con alquanto ossido di ferro ed allumina). Quando, malgrado l'acidità del liquido, cessò l'effervescenza, ed una parte della pietra rimane indisciolta, si procederà alla filtrazione: sul filtro rimangono la silice non combinata ed il silicato d'allumina, che vi si lavano accuratamente: le acque di lavatura si uniscono alla soluzione filtrata. È facile riconoscere all'aspetto se la materia raccolta sul filtro si compone di solo silicato d'allumina, o contiene insieme sabbia o silice non combinata, giacchè in quest'ultimo caso la materia stessa non è omogenea, e presenta piccole masse, che si distinguono dalla massa dolce e pastosa del silicato d'allumina. In tal caso si fora il filtro, e con acqua distillata si fa cadere la materia tutta in un bicchiere, in cui si procede alla levigazione, agitando la

materia stessa con acqua, poi abbandonando questa a breve riposo, e decantando l'acqua torbida sopra un filtro, su cui perciò si raccoglie il silicato d'allumina. Questo filtro si secca, poi si brucia in un crogiuolo di porcellana pesato; si ha così il peso del silicato d'allumina. La sabbia o silice che si separò, si getta pure sopra un filtro, e se ne determina il peso, come pel silicato d'allumina.

Il liquido acido si evapora quasi a secco per discacciarne l'eccedente acido cloridrico; il residuo si ridiscioglie nell'acqua e s'introduce in una bottiglia capace di due litri incirca, che possa chiudersi con un turacciolo: entro questa si versa acqua di calce finchè ne sia ripiena: il liquido s'intorbida per precipitazione di magnesia (talvolta altresì di ossido di ferro e di manganese): si sarà certi che nulla più rimane da precipitarsi quando il liquido ha reazione schiettamente acida. Si abbandona questo al riposo tenendo la bottiglia chiusa; poi si decanta il liquido, si getta il sedimento su di un filtro, e vi si lava rapidamente: esso rappresenta la magnesia, di cui si determina il peso bruciando il filtro in un crogiuolo di porcellana pesato, che con essa poi si porta sulla bilancia. Con queste determinazioni si potrà riconoscere la composizione della pietra calcare. Infatti si avranno i pesi:

1° della silice;
2° del silicato d'allumina;
3° della magnesia;
4° dell'acido carbonico.

Di quest'ultimo una parte stava in combinazione colla magnesia allo stato di carbonato MgO,CO^2. Sottraendo dalla totalità dell'acido carbonico la parte che era combinata colla magnesia, si avrà un residuo d'acido carbonico che trovavasi combinato colla calce, e da cui si dedurrà il peso del carbonato di calce, e perciò della calce, ritenendo che 1 eq. d'acido carbonico CO^2 rappresenta 1 eq. di CaO,CO^2.

Se vuolsi spingere oltre l'analisi si potranno ancora eseguire le seguenti operazioni.

Se il precipitato prodotto dall'acqua di calce si mostra colorato, si argomenterà che esso contiene sesquiossido di ferro, talvolta anche di manganese: esso può contenere altresì tracce di allumina. Può adunque questo precipitato contenere

Magnesia,
Allumina,
Sesquiossido di ferro,
Sesquiossido di manganese.

Per separare questi corpi è necessario ridisciogliere il precipitato lavato nell'acido cloridrico. La dissoluzione essendo compiuta, si saturerà il liquido con ammoniaca, di cui si adoprerà una legger eccedenza: si avrà un precipitato che sarà di sesquiossido di ferro, a cui sarà mista l'allumina; la precipitazione di questi due corpi si farà in vaso, a cui non abbia accesso l'aria (acido carbonico). Il liquido si filtrerà rapidamente, ed in esso si verserà alquanto solfidrato d'ammoniaca, da cui si precipiterà il manganese allo stato di solfuro. Questo si separerà colla filtrazione. Nel liquido rimarrà la magnesia che si precipiterà aggiungendovi soluzione di fosfato di soda e di ammoniaca, da cui la magnesia sarà precipitata allo stato di fosfato di magnesia e d'ammoniaca. Il precipitato granoso si separerà colla filtrazione; si porterà col filtro entro un crogiuolo, e vi si calcinerà: il residuo calcinato si peserà col crogiuolo. Il precipitato prodotto dall'ammoniaca sarà ridisciolto nell'acido cloridrico, poi al liquido ottenuto si aggiungerà eccedenza di potassa caustica sciolta nell'acqua, e con essa si farà bollire: la potassa discioglierà l'allumina; il precipitato insolubile nel reagente sarà sesquiossido di ferro, che si raccoglierà in un filtro, e si laverà, poi si determinerà il suo peso bruciando il filtro in un crogiuolo e ripesando il crogiuolo. Al liquido alcalino che tiene in soluzione l'allumina si aggiungerà acido cloridrico fino a perfetta saturazione, poi alquanto di soluzione di cloridrato d'ammoniaca, quindi ammoniaca liquida: si avrà un precipitato d'allumina, che si raccoglierà su di un filtro, e di cui si determinerà la proporzione bruciando il filtro in un crogiuolo, e pesando.

La materia insolubile nell'acido cloridrico, separata la silice, si compone di silicato d'allumina e talvolta di sesquiossido di ferro. A determinarne la composizione se ne prende una quantità esattamente pesata, ed introdotta in un crogiuolo d'argento si fonde con quattro volte il suo peso di potassa caustica ben pura. Compiuta la fusione si porta il crogiuolo quale è in una cassola di porcellana, in cui si versa acqua, che si fa bollire. L'acqua diluisce la massa stata calcinata, e pressochè tutta la discioglie. Si lava il crogiuolo con un getto

d'acqua sopra la cassola in modo che l'acqua di lavatura non si perda. Il liquido è alcalino fortemente, talvolta alquanto torbido per acido silicico isolato. Si satura esso con acido cloridrico in legger eccedenza; la silice sospesa si ridiscioglie. Il liquido si evapora, ed il residuo salino si scalda a +250° incirca: con ciò si rende insolubile la silice; la massa riscaldata si riprende con acido cloridrico, in cui essa tutta si ridiscioglie, meno la silice che resta sotto forma di polvere bianca: questa si raccoglie sovra un filtro, poi bruciato il filtro, si pesa. Il liquido filtrato si evapora affinchè si discacci gran parte dell'acido cloridrico, poi vi si aggiunge eccedenza di soluzione di potassa caustica: questa precipita allumina e sesquiossido di ferro, poi ridiscioglie l'allumina. Il sesquiossido di ferro rimane insolubile e si raccoglie su d'un filtro, che a sua volta si brucia in un crogiuolo, e si pesa. Il liquido alcalino si satura con eccesso d'acido cloridrico, poi se ne precipita l'allumina con ammoniaca: l'allumina si raccoglie su d'un filtro, e si pesa dopo l'abbruciamento del filtro.

Con questo procedimento la calce è determinata per calcolo: quando vogliasi determinare la sua proporzione direttamente gioverà prendere una piccola proporzione della pietra calcare, specialmente se essa si vide nelle ricerche antecedentemente descritte poco abbondante di magnesia e silicato d'allumina. Basterà prenderne 1 gr., discioglierla entro acido cloridrico; filtrare; nel liquido filtrato ed acido si versa eccedente ammoniaca: il precipitato prodotto (sesquiossido di ferro ed allumina) si raccoglie su d'un filtro. Al liquido filtrato si aggiunge eccedenza di ossalato d'ammoniaca: la calce ne è tutta precipitata. Dopo alcune ore di riposo si filtra il liquido, il precipitato di ossalato di calce si lava, poi si calcina col filtro entro un crogiuolo: resta carbonato di calce che si pesa, e che rappresenta il carbonato di calce che era contenuto nella pietra calcare.

Questa maniera d'operare l'analisi della pietra calcare è più che bastevole per una conoscenza tecnica della medesima, e per conoscere a quale categoria di calci apparterrà il prodotto della sua calcinazione.

§ 1416. — **Pozzolane.** — Le calci aeree o grasse, incapaci di far presa sott'acqua, possono prendere idraulicità quando si mescolino con sostanze d'indole speciale che presero il nome di *materie pozzolaniche* o *pozzolane*. I Romani impiegarono nella costruzione dei loro monumenti una malta, in cui essi mescolavano alla calce una sostanza

d'origine vulcanica, terrosa, facile a polverizzarsi, analoga alla pomice. Egli è presso Pozzuoli e presso a Napoli che si rinvenne tale sostanza, onde il nome di *pozzolana*, che poi si estese a tutte le materie capaci di produrre analoghi effetti.

Dalle analisi di Berthier risulterebbe che la pozzolana usata dagli antichi Romani si compone di

Silice	44,5
Allumina	15,0
Calce	8,8
Magnesia	4,7
Ossido di ferro e di titanio	12,0
Potassa	1,4
Soda	4,1
Acqua	9,2
Perdita	0,3
	100,0

Analoga alla pozzolana, sia quanto all'efficacia, sia quanto alla composizione, è una roccia che prende il nome di *trass*, di cui scopersero i Romani stessi abbondanti depositi a Bonn presso il Reno, e che essi impiegarono come la pozzolana. Trattata con acido cloridrico questa pietra si divide in due parti, delle quali una vi è solubile, l'altra no. Il signor Elsner, che ne fece l'analisi, la trovò composta nel modo seguente:

Materie solubili nell'acido cloridrico	Silice	11,50
	Sesquiossido di ferro e tracce di manganese	11,77
	Allumina	17,70
	Calce	3,16
	Magnesia	2,15
	Potassa	0,29
	Soda	2,44
	Da riportarsi	49,01

	Riporto		49,01
Materie insolubili nell' acido cloridrico......	Silice	37,44	
	Sesquiossido di ferro . .	0,57	
	Allumina	1,25	
	Calce	2,25	
	Magnesia	0,27	
	Potassa	0,08	
	Soda	1,12	
		42,98	42,98
	Acqua con tracce di ammoniaca		7,65
			99,64

Tanto la pozzolana dei dintorni di Napoli quanto quella di cui qui abbiamo riferita l'analisi provengono da detriti di materie vulcaniche. L'analisi vi dimostra abbondante la silice solubile negli acidi, l'allumina ed il sesquiossido di ferro, perciò gli elementi i quali aggiunti alla calce ne procurano l'indurimento sotto l'influenza dell'acqua: inoltre vi si trovano quantità ragguardevoli di potassa e soda (*silicati?*), le quali, come dicemmo, concorrono, tuttochè indirettamente, alla produzione del fenomeno dell'idraulicità.

Sauvages analizzò una materia pozzolanica che si rinvenne nelle Ardenne, la cui origine non è vulcanica, ma che tuttavia contiene silice gelatinosa in gran copia, da cui si spiega la sua efficacia. La sua composizione si esprime dai numeri seguenti:

Silice gelatinosa	56
Argilla	7
Sabbia silicea fina	17
Calcare grigio (clorite)	12
Acqua	8
	100

Gli antichi chimici aveano conosciuto che il residuo superstite dalla preparazione dell'acido nitrico col silicato d'allumina (chiamato *cemento dell'acqua forte*), misto a calce grassa le comunicava l'idraulicità (vedi § 112). Si comprende questo fatto, e l'efficacia di tale sostanza, giacchè essa dovea contenere silicato di potassa e di allumina, proclive a cangiarsi in silicato di calce e d'allumina.

Meno efficaci, ma tuttavia dotate di proprietà pozzolaniche, sono le argille (quelle dei vasai) torrefatte, e le marne argillose che subirono una cottura piuttosto forte, quale è quella dei mattoni, la polvere dei quali ben sovente si mesce alle calci grasse affine di ottenere artificialmente l'idraulicità delle malte.

Le sperienze di Treussart hanno dimostrato che uno scisto argilloso composto di

Silice	50,0
Allumina	32,7
Magnesia	1,6
Ossido di ferro	tracce

sottoposto a blanda calcinazione somministra una pozzolana, la quale, mescolata colla metà del suo peso di calce idratata, costituisce un cemento che s'indurisce in tre giorni, e prende resistenza grandissima.

I silicati d'allumina non pozzolanici di per sè, quand'anche calcinati, prendono le proprietà delle pozzolane quando si mescono con piccola proporzione di calce (2 $^0/_0$ del loro peso) e si sottopongono a blanda torrefazione (1).

Spesso si adoprano come materie pozzolaniche sostanze di origine diversa dalle precedenti, residui, ad esempio, di fabbricazioni, contenenti silicati scomponibili. Così usansi le ceneri lisciviate dei vegetali, quelle del coke, delle torbe ecc. Egualmente gli schisti alluminiferi, residui della fabbricazione dell'allume, le scorie dei forni fusorii da ferro, le quali, costituite essenzialmente da silicato di calce, posseggono esse pure virtù pozzolanica (2).

Il signor Coignet prepara cementi di grande durezza, di presa assai pronta col mescolare ceneri di litantrace e calce grassa, e bagnando queste materie con acqua quanto basta per fare una pasta molto densa, quasi polverosa, a cui egli dà l'addensamento voluto col mezzo

(1) L'epidoto manganesifero di Valle d'Aosta, in cui si contiene silice gelatinosa, si adopera con qualche successo misto a calci grasse, a modo delle pozzolana.

(2) Secondo Anthon si ottiene ottimo risultamento dalla mescolanza di 1 p. di calce idratata polverosa, e 2 parti di ceneri di carbon fossile. Nei forni da calce, nei quali si fa lavoro continuo, ed impiegasi combustibile fossile, si raccolgono le ceneri, alle quali è mista una porzione di calce minuta: questo miscuglio, che prende il nome di *cendrée*, bagnato con acqua, e diligentemente impastato, fa presa quale una calce idraulica.

della compressione. Questa materia servì al citato costruttore ad edificare abitazioni, senza ricorrere a mattoni o pietre di sorta: le pareti così costrutte prendono in pochi mesi la durezza delle pietre da taglio.

Egualmente egli prepara una specie di puddinga (*beton*) che in pochi giorni acquista una durezza lapidea, facendo mescolanza di

Sabbia, arena e pietruzze	8	parti
Terra argillosa cotta e pesta	1	»
Ceneri di litantrace peste	1	»
Calce grassa od idraulica non ancora sfiorita .	1,5	»

Questi materiali debbono essere triturati insieme ed impastati con acqua, poi s'introducono entro uno stampo, e vi si comprimono. La solidificazione vi si opera nello spazio di alcune ore.

Le pozzolane pertanto rappresentano nei miscugli che d'esse si fanno con calci grasse, il silicato d'allumina delle calci idrauliche e dei cementi.

Nell'efficacia delle pozzolane, non inerte probabilmente, deve pur tenersi il sesquiossido di ferro, che abbonda nel maggior numero di esse. Il persuadono le sperienze di Malaguti e Durocher che abbiamo citato superiormente (1).

Le pozzolane si adoprano in luogo di sabbia quando vuolsi preparare una malta da impiegarsi in luoghi umidi o sommersi.

La proporzione varia secondo la maggiore o minore energia onde esse sono dotate.

Le pozzolane ridotte in polvere, e diluite con acqua di calce, tolgono a questa l'alcalinità fissandone la calce, con cui esse si uniscono in composti insolubili.

(1) Nel nostro paese s'impiegano come materie pozzolaniche residui di fabbricazione del solfato di ferro col mezzo delle piriti. Queste, torrefatte, poi abbandonate all'aria e bagnate con acqua, quindi dopo lungo tempo lisciviate, lasciano un residuo insolubile, costituito in massima parte da sesquiossido di ferro, con piriti non ancora scomposte, con solfato basico di sesquiossido di ferro e solfato d'allumina. Polverizzata questa materia si mesce alla calce grassa, e si adopera con buon successo nelle costruzioni idrauliche. L'efficacia di questo materiale deve attribuirsi vuoi all'allumina, vuoi al sesquiossido di ferro.

Vedansi inoltre le sperienze di Pelouze sulla produzione del *ferrito di calce*.

Quanto più energica è una pozzolana, tanto maggiore è la quantità d'acqua di calce che essa priva di reazione alcalina.

Nelle costruzioni del porto di Tolone s'impiegò un miscuglio di

Calce	3	parti
Pozzolana	4	»
Battiture di ferro	1	»
Sabbia	2	»
Ciottoli	4	»

Per le costruzioni idrauliche si mescono talvolta le pozzolane alle calci idrauliche. Così, secondo Treussart, si usa vantaggiosamente questo miscuglio:

Cemento idraulico, in volume, . . .	30	parti
Trass (pozzolana)	30	»
Ghiaia	20	»
Sabbia	30	»
Pietra dura da calce	40	»

Cominciasi per mescere il cemento idraulico alla pozzolana ed alla sabbia, ed a quantità sufficiente d'acqua per farne una malta, poi vi si aggiungono e si mescono la ghiaia e la pietra calcare. Il miscuglio ha volume di $^1/_5$ minore di quello de' suoi componenti separati: è necessario impiegarlo immediatamente.

Si adopera pure quest'altro miscuglio:

Cemento idraulico, in volume, . . .	32	parti
Pozzolana	45	»
Sabbia	22	»
Pietre di selce rotte	60	»

§ 1417. — **Silicatizzazione dei materiali calcari.** — Le cose dette in precedenza ci conducono naturalmente a fare poche parole della silicatizzazione dei materiali calcari.

Questa operazione consiste nel porre i materiali suddetti in reazione con silicati solubili, ed in condizioni favorevoli perchè avvengano chimiche reazioni, la cui conseguenza sia la combinazione della silice colla calce.

Le sperienze di Kuhlmann su questo particolare hanno fatto conoscere le molte applicazioni alle quali questa reazione aperse la via.

La calce grassa, posta a contatto con soluzione di silicato di potassa o di soda, scompone questi sali, eliminandone la base; l'acido silicico si sostituisce in parte all'acqua che imbeveva la calce, questa si converte in una materia plastica. Le molecole della calce trovansi riunite per mezzo d'un cemento siliceo, in cui si trova perciò silicato basico di calce; il quale composto, quando si trova in contatto coll'acido carbonico dell'aria, si cangia in silico-carbonato di calce.

Se si bagna l'arricciatura calcare d'un edifizio con soluzione di silicato di potassa o di soda, la calce si converte tosto in silicato: la potassa e la soda vengono in parte poste in libertà. Si forma silico-carbonato di calce.

Un carbonato di calce poroso, bagnato con soluzione di silicato di potassa o di soda, si cangia parzialmente in silicato, che, combinato col carbonato superstite, forma silico-carbonato di calce.

La formazione del silico-carbonato di calce ha luogo quando si fa bollire con creta soluzione di silicato di potassa o soda.

Da queste sperienze risulta, che tanto la calce caustica, quanto il carbonato di calce, si modificano chimicamente dai silicati alcalini, e che il risultamento ultimo a cui tende ad arrestarsi l'effetto dei silicati, è la formazione di un composto di silicato di calce e di carbonato.

Il solfato di calce (gesso), bagnato con soluzione di silicato di potassa o di soda, si scompone; formasi silicato di calce, e solfato di potassa o di soda.

Se adoprasi silicato di soda, il solfato di soda che si forma si sfiorisce facilmente, e disgrega la massa del silicato di calce.

Se nel dipingere a fresco, cioè sopra un muro arricciato di recente con malta di calce e sabbia, si diluiscono i colori (ossidi metallici o carbonati) con soluzione di silicato di potassa o di soda, la fissazione dei colori riesce ad ottimo esito, poichè, come la calce, così essi si cangiano in silicati. Perchè la pittura si fissi convenientemente giova bagnare il muro su cui vuolsi dipingere con la medesima soluzione di silicato. Egualmente fissa riesce la pittura sulle pietre calcari, quando i colori s'impastano con soluzione di silicato alcalino: il che proviene dalla formazione del silico-carbonato più sopra menzionato.

Pietra litografica e procedimenti di litografia.

§ 1418. — La litografia (1) consiste nello scrivere o disegnare sopra una pietra, e trasportare quindi il disegno o la scrittura sopra la carta, nella stessa guisa che sulla carta si trasportano le scritture od i disegni fatti sul rame o sull'acciaio col mezzo dell'incisione.

La pietra litografica è un calcare compatto schistoso. L'analisi vi dimostra predominante il carbonato di calce, con mescolanza tuttavia di silicato d'allumina, di sesquiossido di ferro e di manganese (2). Pregiate sono sovra ogni altra le pietre di Baviera o di Monaco. Se ne trovarono tuttavia di buone in Francia (Chateauroux) che si usano specialmente per la scrittura. In Piemonte se ne rinvennero in questi ultimi anni alla Spezia; esse sembrano di buona qualità.

Nella pietra litografica si esigono alcune doti, le quali non sempre trovansi riunite. Esse debbono avere una durezza sufficiente, non tuttavia eccessiva; grana fina, massa uniforme, esente da vene o noduli silicei. Si riconosce la durezza provandola con un punta d'acciaio, da cui la pietra dev'essere intaccata, tuttochè con difficoltà.

Il colore è spesso guida nella scelta delle pietre litografiche. Molli e tenere troppo sono in generale le pietre bianche; buone talvolta sono le gialle; sono generalmente cattive le rossastre. Pregiansi oltre le altre quelle che hanno colore grigio-chiaro, o, come dicesi, grigio-perlato, le quali accoppiano per lo più la finezza e la durezza, e perciò la resistenza a lungo e continuato lavoro.

Le pietre venate sono spesso soggette a rompersi.

Si assoggettano ordinariamente le pietre litografiche ad alcune

(1) La scoperta della litografia è dovuta a Senefelder, bavarese di patria: essa è di data recente, cioè dal 1799.

(2) *Analisi di una pietra litografica di E. Knecht.*

Carbonato di calce	97,22
Silice	1,90
Allumina	0,28
Ossidi di ferro e manganese	0,46
Perdita	0,14
	100,00

prove, colle quali si svelano le loro proprietà. Primieramente si bagnano con una spugna imbevuta d'acqua: le macchie e le fessure appariscono tosto. Si versano alcune gocce d'acqua sulla pietra: questa deve assorbir l'acqua immediatamente, non tuttavia con troppa prontezza.

§ **1419.** — Apprestansi le pietre litografiche (*dressage*) in modo da renderne la superficie uniforme, non liscia, ma a grana fina. Cominciasi pertanto dallo smozzarne tutti gli spigoli colla lima; poi si pone la pietra sopra una tavola, e sovr'essa si fa uno strato uniforme di sabbia silicea fina (gres), al qual uopo serve un setaccio, su cui si pone la sabbia, e col cui mezzo questa si fa cadere uniformemente. La sabbia si bagna con alquanta acqua, poi sulla pietra così preparata si adagia un'altra pietra, delle stesse dimensioni, che sovra la prima si fa scorrere in giro finchè tutta la sabbia siasi consumata. Si lava allora la pietra, e si ricomincia la medesima operazione, la quale si ripete otto o dieci volte, coll'avvertenza che ad ogni rinnovamento della sabbia s'invertiscano le pietre, rendendo fissa ed inferiore quella che era mobile e superiore. Terminate queste operazioni si lavano le pietre, e si esaminano scrupolosamente per vedere se regolare e piana è la superficie.

Le pietre così preparate si lavorano ancora alla pomice, di cui si sceglie un pezzo alquanto voluminoso, a cui colla lima si fa una larga superficie e piana, colla quale si frega la pietra, avendo attenzione che non vi si trovino grani di sabbia. Le operazioni descritte hanno per oggetto di dare alla pietra una superficie piana: si riconosce che si ottenne questo scopo applicando un regolo di ferro ben retto e di costa sulla superficie della pietra, ed in tutti i versi. Si dà poi la grana conveniente alla superficie ispergendola ancora di sabbia, ma finissima, che si bagna spruzzandola con acqua, collocandovi sopra l'altra pietra e procedendo al fregamento, senza però premere la pietra superiore, lasciandola agire pel proprio peso e solo movendola in giro. Questa operazione (la granatura) si ripete tre volte. Lavansi da ultimo le pietre con acqua purissima, pongonsi a seccare in luogo dove esse non corrano pericolo d'essere macchiate, e quando sono asciutte si fregano con un pennello di peli di tasso, con cui si tolgono le ultime reliquie di sabbia che per avventura vi fossero rimaste aderenti.

§ **1420.** — Il lavoro del litografo consiste nel disegnare sulla pietra

litografica preparata; il che si fa in due maniere distiute, cioè col pennello e coll'inchiostro litografico; ovvero colla matita litografica, che s'adopera come la matita nera comune da disegno. Sia l'inchiostro, sia la matite litografica devono essere formate di materie grasse, resinose, che possano aderire alla pietra, e ricevere un inchiostro da impressione che vi aderisca, mentre la rimanente superficie della pietra, tuttochè tocca dall'inchiostro stesso, non ne rimane imbrattata. I disegni essendo così coperti d'inchiostro, potrannosi trasportare sopra una carta, purchè questa opportunamente inumidita si applichi sulla pietra stessa, e vi si comprima fortemente con un torchio (torchio litografico). La carta riceve il disegno mercè l'inchiostro che essa esporta; una seconda volta si copre d'inchiostro il disegno, e si trasporta nuovamente sulla carta; in tal guisa si traggono numerose prove da una pietra disegnata, appunto come si pratica nella impressione delle incisioni in rame.

La materia che serve a disegnare sopra la pietra, sia essa inchiostro o matita, dev'essere bastantemente tenace per aderire permanentemente alla pietra, e non comprimersi o schiacciarsi; ma insieme debbe avere una certa mollezza, senza la quale essa potrebbe rompersi o distaccarsi in iscaglie. Il preparare buoni inchiostri e buone matite per la litografia è cosa più pratica che scientifica: perciò le numerose prescrizioni che si diedero per la fabbricazione di tali sostanze, le quali d'altronde possono fornire buoni o cattivi risultamenti pel solo variarsi anche poco il modo di procedere, intatte conservandosi le dosi degl'ingredienti. Quindi su questo particolare non ci stenderemo gran fatto, limitandoci ad accennare quei procedimenti di preparazione che più si lodarono.

Inchiostro litografico di Lemercier.

Cera gialla	4 parti
Cevo di montone depurato	3 »
Sapone bianco di Marsiglia	13 »
Resina-lacca in iscaglie	6 »
Nero di fumo leggero	3 »

Queste materie debbono essere lavorate in modo da conseguire una massa di un nero schietto, solubile, o, per meglio dire, emulsionabile nell'acqua, che possa prestarsi al lavoro del disegnatore a pennello od a penna, che aderisca alla pietra, e poi, evaporandosi l'acqua, vi

rimanga solidamente unita. Per tal uopo si adopera una coppa di rame a lungo manico, munita del suo coperchio, ed un cucchiaio di ferro. Sopra un fuoco di carboni si comincia per portare a fusione la cera, poi il cevo, e quindi a piccole porzioni il sapone: l'addizione di questo deve farsi con precauzione perchè non avvengano proiezioni di materia. Giova che il sapone sia per quanto è possibile secco: allora si procede all'addizione della gomma-lacca, la quale dev'essere introdotta nella coppa a poco a poco, badando che una nuova porzione non se ne aggiunga prima che quella che fu posta precedentemente siasi compiutamente fusa. Terminata l'addizione della lacca è mestieri elevare la temperatura finchè si svolgano vapori bianchi. A questi si dà fuoco, e si lascia che essi brucino per qualche tempo. Per una quantità di miscuglio che sia di 900 gr. incirca, si lascia continuare la combustione per 1 minuto al più. Poi si spegne la fiamma col coprire la coppa, che nuovamente si apre affinchè il fumo ne esca liberamente per $^1/_2$ minuto, mentre la materia si raffredda. A questo punto si unisce alla materia alquanto raffreddata il nero di fumo, che con essa s'impasta durante parecchi minuti, poi si riporta la coppa al fuoco per continuare la cottura per $^1/_4$ d'ora, mentre si agita la materia senza interruzione. Terminata la cottura si versa la preparazione sopra una lastra di marmo fregata prima con sapone. La massa che si ottiene, e che si fa solida col raffreddamento, si riporta nella coppa di rame, e nuovamente si porta a fusione, perchè riesca più omogenea nel suo impasto, poi si versa una seconda volta sul marmo, vi si lascia solidificare, e si divide con un coltello in pezzi, che poi non si adoprano che dopo perfetto essiccamento.

Le molte prescrizioni, o ricette, che si pubblicarono per la fabbricazione dell'inchiostro litografico, contengono tutte pressochè i medesimi componenti, e suggeriscono modi di procedere che poco differiscono dal descritto (1).

Chi considera la natura delle sostanze che si impiegano nel

(1) *Composizione dell'inchiostro litografico di Bry.*

Sapone animale	gr.	93
Cera vergine	»	125
Cevo di montone	»	62
Resina-lacca bionda	»	93

Nero di fumo quanto basta per un bel nero.

preparare cotesti inchiostri, facilmente comprende l'influenza del sapone, il quale, solubile di per sè, incorporato colle materie resinose e grasse le divide e le rende emulsionabili: un'alterazione profonda d'altronde deve indursi nelle materie grasse e resinose sotto l'influenza della temperatura elevata a cui si sottopongono, e della combustione tuttochè imperfetta che esse soffrono, per le quali i grassi si debbono acidificare, le resine si debbono scomporre, perdendo una parte dei loro componenti sotto forma di vapori combustibili. Si comprende pure che dalla durata dello scaldamento, e della combustione dei vapori deve dipendere in gran parte la buona riuscita dell'inchiostro, come eziandio dalla proporzione degl'ingredienti grassi e resinosi; onde il modo di correggere l'inchiostro che male fosse preparato: così se esso riuscisse insolubile, sarebbe mestieri rifonderlo con nuova proporzione di sapone; se fosse molle e vischioso sarebbe necessario ricuocerlo e bruciarlo maggiormente per distruggere l'eccedenza delle materie grasse. Così ancora se l'inchiostro riuscisse solubile, ma dopo qualche tempo vischioso, si farà nuovamente cuocere perchè più intimo riesca il miscuglio. L'impiego del sapone pertanto, od in sua vece di una corrispondente proporzione di un alcali, riesce indispensabile, e dev'essere proporzionato alla quantità dei grassi. Vedremo tra poco come si comporti l'inchiostro litografico sotto l'influenza degli acidi.

§ 1421. — Le matite litografiche hanno composizione pressochè identica a quella dell'inchiostro litografico. I signori Chevallier e Langlumé diedero le seguenti proporzioni:

Inchiostro di Demadryll.

Cera vergine pura	parti	40
Mastice in lacrima	»	40
Resina-lacca	»	28
Sapone bianco	»	22
Nero di fumo leggero	»	9

Inchiostro di Chevallier e Langlumé.

Cera	parti	4
Cevo di montone	»	4
Sapone	»	4
Resina-lacca	»	3
Nero di fumo quanto basta.		

Cera gialla	32	parti
Cevo depurato	4	»
Sapone bianco	24	»
Nitro	1	»
Nero di fumo calcinato	7	»

Per cuocere questo miscuglio si adopra una coppa di rame molto ampia, munita del suo coperchio, con cui poterla chiudere a volontà. Il sapone dev'essere tagliato a piccole fette; giova che esso sia secco: il nitro vuol essere disciolto in piccola quantità d'acqua, e tenuto a temperatura della bollizione. Cominciasi per introdurre nella coppa e farvi squagliare dapprima la cera, poi il cevo; quindi vi si aggiunge a piccole porzioni il sapone, lasciando che cessi la bollizione cagionata dalle porzioni già introdotte nel miscuglio prima di procedere ad altra addizione: quanto più è secco il sapone tanto meno pericolosa è questa fasi dell'operazione. Frattanto si rimesterà continuamente la materia perchè riesca omogenea. Compiuta l'addizione del sapone, e continuando il riscaldamento, svolgonsi dal miscuglio vapori densi bianchi; allora si toglie il vaso dal fuoco, e cominciasi ad aggiungere la soluzione di nitro, di cui si comincia per lasciarne cadere solo alcune gocce nel vaso, affine di evitare che rapidamente evaporandosi l'acqua la materia si rigonfi, e superi gli orli del vaso. Cessato il rigonfiamento cagionato dalla prima porzione di liquido, si aggiunge nuova quantità di questo ecc., finchè tutto il nitro siasi impiegato.

Il rigonfiamento del miscuglio è giovevole; esso favorisce l'incorporarsi delle materie mescolate; si riporta il vaso sul fuoco, e si rimescola con una spatola la massa, che si fonde e si abbassa nuovamente: si accresce allora il calore, e si scalda per guisa che i vapori che ne escono si accendano al toccarli d'un ferro rovente: determinata l'accensione togliesi il vaso dal fuoco, si lascia che la combustione continui un minuto, poi col coperchio si estingue la fiamma: ma tosto dopo si scopre nuovamente il vaso, e si lascia che il fumo si svolga e nuovamente si accenda: se ciò non accadesse spontaneamente, si procurerebbe l'accensione col mezzo d'un ferro rovente; si lascia continuare la fiamma per alcuni minuti, poi ancora si estingue. Quando la massa non è più coperta di schiuma, si lascia alquanto raffreddare, poi vi s'introduce il nero di fumo

agitando continuamente perchè non si facciano grumi. Dopo ciò, il nero di fumo essendo regolarmente mescolato, si porterà il vaso nuovamente sul fuoco per fondere ancora e cuocere la materia, a cui ordinariamente si aggiungono i residui di pasta da matita già preparata in operazione precedente. La massa resa perfettamente omogenea, e cotta per alcuni minuti, si toglie dal fuoco e si cola sopra una lastra di metallo scanalata, su cui si stende: sovr'essa si applica un' altra lastra metallica con scanalature corrispondenti a quelle della lastra precedente, sicchè la pasta compressa tra di esse si conformi in piccoli prismi.

Nella preparazione descritta scorgesi, 1° che le materie grasse vengono alterate profondamente ed acidificate non solo, ma anche in parte carbonizzate per la ripetuta elevazione di temperatura, capace di determinare lo svolgimento di prodotti pirogenei; 2° che il nitro concorre col suo ossigeno a rendere più profonda l'alterazione delle materie grasse, ossidandole; 3° che la potassa del nitro serve a saturare gli acidi grassi generati ed a saponificarli: sembra inoltre che non inutile riesca la presenza d'una parte dell'acqua per dare alla pasta la tenacità e l'elasticità che vi si richiede (1).

Le matite litografiche debbono essere omogenee nella loro massa, compatte, resistere al taglio del temperino senza rompersi, ed alla pressione che esercita la mano dell'artista quando, dopo averle tagliate in punta sottile, se ne vale per disegnare.

§ **1422**. — Quando la pietra è ben pulita, l'artefice vi disegna sopra, se coll'inchiostro, valendosi d'un pennello che s'intinge nell'acqua, in cui si diluì alquanto inchiostro a quel modo che si usa per l'inchiostro cinese; se colla matita, tratteggiando sulla pietra come farebbe colle matite nere ordinarie da disegno sopra la carta. È precauzione indispensabile il guardarsi che durante il lavoro del disegnatore non venga tocca la pietra in verun punto da qualsiasi materia grassa, la quale cagionerebbe macchie nel seguito.

Il disegno essendo eseguito, è necèssario procedere all'acidulazione della pietra, operazione che ha per iscopo il rendere più permanente il disegno, il farne più rilevati i tratteggiamenti, ed il rendere questi più proclivi a ricevere l'inchiostro d'impressione, con cui il disegno

(1) Alcuni a vece del nitro adoprano potassa o soda, sostanze che producono la saponificazione, ma non concorrono all'ossidazione delle materie grasse.

si debbe trasportare sulla carta. A tal uopo si lava la pietra con un pennello morbido bagnato con un liquido, preparato sciogliendo 20 parti di gomma arabica bianca entro 75 od 80 parti d'acqua distillata, a cui si aggiunge 1 parte d'acido nitrico a 34° A. La soluzione di gomma dev'essere colata attraverso ad una tela, e segnare gradi 10 incirca all'areometro. L'acido nitrico ne accresce la densità per modo che essa segni quindi 11°: questa preparazione, che non si conserva a lungo senza alterazione, vuol essere rinnovata di quando in quando. Alla prescrizione descritta altri sostituiscono la seguente inalterabile: gomma arabica 125 gr., acqua distillata 500 gr., acido cloridrico 25 grammi.

I signori Chevallier e Langlumé impiegano una soluzione di 187 grammi di cloruro di calcio in 593 gr. d'acqua; alla soluzione filtrata mescono essi, e vi sciolgono, 125 gr. di gomma in polvere, e quindi 31 gr. d'acido cloridrico puro.

Questi liquidi tutti hanno reazione acida; contengono o producono, reagendo sul carbonato di calce, sali deliquescenti (nitrato di calce, cloruro di calcio); oltracciò contengono gomma arabica sciolta, la quale penetra nei pori della pietra. L'azione dei liquidi acidi sulla pietra si manifesta con una leggera effervescenza. La pietra è adunque corrosa su tutta la sua superficie, salvi i tratti che sono coperti dall'inchiostro litografico, o dalla traccia della matita; il disegno pertanto riesce più di prima rilevato.

Il liquido acido esercita inoltre un'azione chimica sulla materia dell'inchiostro o della matita, saturandone la base, e ponendo in libertà la materia grassa: onde il disegno riesce meno intaccabile dall'acqua, la quale più non scioglie l'inchiostro, nè rammollisce la materia della matita: i tratti inoltre, resi grassi, ricevono più facilmente l'inchiostso d'impressione (1).

(1) Trovo nel *Dictionnaire des arts et manufactures* accennato un procedimento di un litografo torinese, il signor Ridolfi, il quale si serve, in sostituzione dei liquidi acidi, di una soluzione di nitrato neutro di calce, preparato col far reagire acido nitrico con frantumi di pietra litografica, fino a cessazione di effervescenza: questo liquido evidentemento non esercita più azione chimica sulla pietra litografica su cui si applica; può tuttavia riuscire efficace nel fissare i disegni sulla pietra, convertendo il sapone di potassa della matita od il sapone di soda dell'inchiostro litografico, in sapone di calce, più sodo, più resistente all'azione meccanica, ed insolubile nell'acqua.

Oltre all'azione chimica che questi liquidi esercitano tanto sulla pietra quanto sulla materia che s'impiegò a disegnare, ve ne ha un' altra meccanica, che consiste in ciò che la pietra imbevuta di un liquido contenente un sale deliquescente (nitrato di calce o cloruro di calcio), si conserva costantemente umida, e perciò non riceve l'inchiostro da impressione. A tale scopo serve altresì la gomma sciolta nel liquido acido, la quale riempie i pori della pietra, e ne impedisce il prosciugamento. Infatti una pietra preparata con uno dei liquidi precedentemente accennati, non è macchiata dai corpi grassi.

§ 1423. — La pietra essendo preparata con uno dei liquidi summenzionati, si procede all'impressione. Perciò con un rullo elastico, analogo a quello che si adopera nell'impressione tipografica, si applica inchiostro sul disegno già eseguito sulla pietra, in modo da cuoprirne bastantemente tutti i tratti i più minuti senza eccedere nella quantità. Poi sulla pietra così preparata si applica un foglio di carta inumidito, che si assoggetta insieme colla pietra su cui è collocato, ad una gagliarda pressione che si esercita col mezzo d'un torchio. La carta riceve l'inchiostro che vi rimane aderente, e vi raffigura il disegno che erasi eseguito sulla pietra: ottenuta una prima prova s'inumidisce con acqua la pietra, si rinnova l'inchiostro, e si procede al trarre una seconda prova, e così di seguito.

L'inchiostro d'impressione che si adopera per la litografia è il medesimo che serve ai tipografi. Esso ordinariamente è composto di vernice d'olio di lino cotto e di nero di fumo, che insieme s'impastano in modo da ottenerne una massa semifluida omogenea. Secondo Savage si compone un buon inchiostro, ponendo in una coppa di terra 75 gr. di azzurro di Berlino e 75 gr. d'indaco, ridotti ambidue in polvere sottilissima, poi con essi 2 chilogr. del più bel nero di fumo preparato colla rosina, e 750 gr. di carbone vegetale, egualmente polverizzato sottilmente: su questo miscuglio si versa a poco a poco la vernice d'olio di lino calda, agitando continuamente il miscuglio affine di ottenerlo omogeneo. La pasta così ottenuta, a cui si dà la voluta liquidità con una conveniente proporzione di vernice, dev'essere quindi triturata col mezzo di macinella, o tra cilindri giranti, finchè sia perfettamente omogenea.

Nel disegnare sulla pietra accade talvolta che vi si faccia una macchia di untume; questa aderisce all'inchiostro d'impressione, e cagiona una macchia nelle prove. Per togliere l'untume dalla pietra

usasi una soluzione di 1 parte di potassa caustica in 10 parti d'acqua (Chevallier e Langlumé). Egualmente si adopera una soluzione di potassa caustica nell'acqua, per lavare quelle parti del disegno che debbono essere ritoccate: dopo questa lavatura si asciuga la pietra, e si fanno le correzioni opportune al disegno: poi si acidula, come fu detto superiormente, la parte ritoccata. La soluzione concentrata di potassa serve altresì a cancellare i disegni già eseguiti sopra una pietra; operazione questa che può pure farsi con l'olio di trementina. Una pietra disegnata, per lo più, si prepara a ricevere un altro disegno coll'assoggettarla a nuova granulazione: questa pratica riesce indispensabile quando la pietra su cui si cancella un disegno era stata trattata con liquidi acidi, pei quali i tratti del pennello o della matita presero un sensibile rilievo.

§ **1424. — Autografia.** — Dicesi così il trasportare la scrittura da una carta sopra una pietra litografica, per poi servirsi di questa come di esemplare, per trarre copie della scrittura sopra altri fogli di carta.

Perchè il trasporto di uno scritto sulla pietra sia possibile, è necessario che si scriva con un inchiostro di composizione particolare, che dicesi *inchiostro autografico*, e sopra una carta preparata all'uopo.

Secondo Crusel si prepara un ottimo inchiostro autografico nel seguente modo. Prendonsi

Cera vergine	gr.	8
Sapone bianco	»	2
Resina-lacca	»	2

si fondono insieme la cera ed il sapone: quindi si scaldano, non tuttavia in guisa che ne avvenga l'accensione; poi vi si aggiungono tre cucchiai ordinarii di nero di fumo, rimestando il miscuglio continuamente con una spatola: si determina quindi l'accensione del miscuglio con conveniente riscaldamento, si lascia bruciare per $^1/_2$ minuto, poi si spegne la fiamma, ed al miscuglio si aggiunge la resina-lacca a poco a poco, continuando a rimestare colla spatola. Si riporta il vaso sul fuoco, e si determina per una seconda volta l'accensione; questa volta si spegne immediatamente la fiamma, e, tolto il vaso dal fuoco, si abbandona la materia al raffreddamento, finchè reso alquanto consistente si cola entro stampi.

Quest'inchiostro si scioglie a caldo nell'acqua, e può quindi diluirsi

con acqua fredda. Per ben procedere in questa operazione si fa scaldare fortemente sulla fiamma di una lampada, o sopra fuoco di carboni, una cassola, o sottocoppa di porcellana, appoggiando sopra l'interna faccia della medesima un pezzo del detto inchiostro, e tenendovelo applicato, e facendovelo scorrere qua e là, finchè se ne sia resa liquida una bastevole quantità; si versa quindi nel vaso stesso alquanta acqua che vi si fa bollire: l'inchiostro si fa liquido, e si scioglie: la soluzione si favorisce stemprando l'inchiostro ancor solido con un turacciolo di sovero che si adopera come un pestello. Se troppa fosse la quantità d'acqua, se ne farebbe evaporare l'eccesso col riscaldamento.

§ 1425. — La carta che si adopera nella autografia, e che dicesi *carta autografica*, dev'essere senza colla e preparata in modo particolare. Si comincia dallo spalmarla con una soluzione di gelatina (colla di piedi di montone) (1). Questa operazione si fa con una spugna imbevuta di soluzione, colla quale si bagna uniformemente la carta, in guisa tuttavia che stendendola sopra d'un filo teso, non ne cadano gocciole. Si lascia asciugare questo primo strato di colla, indi se ne dà un secondo ed un terzo, sempre colla stessa precauzione. Seccato l'ultimo strato di gelatina, si bagna la carta con colla d'amido non densa, la quale debbe essa pure stendersi regolarmente. Si pone la carta a seccare, e da ultimo si bagna con una soluzione di gomma-gutta preparata di recente (2). La carta riesce così tinta in giallo: giova lisciarla comprimendola col mezzo del torchio litografico. Quest'ultima operazione ne rende la superficie liscia, per guisa che meglio si presti al formarvi caratteri regolari. Su questa carta asciutta si scrive colla penna, e col mezzo dell'inchiostro autografico. Ciò fatto, s'inumidisce con acqua la carta dalla parte opposta alla scrittura, poi si applica dalla parte scritta sopra la pietra: questa deve essere scaldata ad una temperatura di $+36^{\circ}$. Sulla carta si pone an-

(1) La soluzione deve avere tal concentrazione, che fredda formi una gelatina bastantemente liquida perchè una spugna se ne possa imbevere, ed essa possa stendersi come un liquido sulla carta.

(2) Per preparare la carta autografica alcuni consigliano d'adoperare colla di amido con gomma arabica, allume, ed una decozione di grana d'Avignone. Le proporzioni sarebbero 120 parti d'amido, 40 di gomma arabica, 20 di allume. Altri adoprano 32 parti d'amido ed 1 parte di gomma gutta.

cora un foglio di carta sciugante, e sovr'essa si preme perchè il carattere aderisca alla pietra.

Quando si ottenne questo risultamento è d'uopo togliere la carta, il che si ottiene lavando la pietra con acqua, la quale rende molle e facile a spappolarsi la pasta della carta, e scioglie la colla e l'amido che in totalità si esportano. Reso in tal modo aderente il carattere alla pietra, questa si acidula come per le operazioni di litografia, e si procede a trarre copie della scrittura, come si farebbe per un disegno ecc.

§ 1426. — **Incisione sulla pietra litografica.** — Si sceglie una pietra litografica bigia, la cui massa sia, quanto è possibile, omogenea e dura; se ne pulisce la superficie colla pietra pomice, poi si acidula, lasciando reagire sovr'essa il liquido per 25 o 30 minuti. Si lava quindi con molt'acqua, dopo la lavatura si bagna la pietra con soluzione di gomma che si applica in sottilissimo strato col mezzo d'una spugna: la pietra così preparata ben tosto si asciuga all'aria, poi si colora in rosso od in nero. Perciò si copre la superficie gommata della pietra con polvere finissima di sanguigna (sesquiossido di ferro) o di nero di fumo. Un cuscinetto di cotone, col quale si strofini la pietra coperta dell'una o dell'altra delle due polveri accennate, basta a determinare l'aderenza delle medesime alla pietra. Scopo di questo coloramento è di fare in modo che il disegno del bulino riesca visibile come bianco su fondo di colore. Sulla pietra così colorata si disegna, ad esempio, colla matita di grafite (*mine de plomb* o *piombaggine*), poi col mezzo di bulini sulle tracce del disegno s'incide la pietra. Il bulino penetrando, sotto la pressione della mano dell'artefice, vi traccia lineamenti, o profili ecc. più o meno sottili, pei quali, a seconda della loro maggiore o minore grossezza, si adoprano bulini di grossezza corrispondente. A togliere la polvere bianca che il bulino distacca dalla pietra durante il lavoro, si adopera un pennello asciutto di peli dolci di tasso, od una piccola spazzetta, evitando di soffiare colla bocca sopra la pietra. È importante che durante il lavoro la pietra non venga bagnata con acqua, o tocca da materia grassa. Se l'acqua sciogliendo la gomma penetrasse nei tratti del bulino, renderebbe questi inetti a ricevere l'inchiostro. Se una materia grassa cadesse sulla pietra, vi farebbe una macchia che si ripeterebbe nel disegno. Può nuocere alla buona riuscita del lavoro il condensarsi vapore acquoso sopra la pietra, siccome avverrebbe quando questa fosse tenuta in luogo troppo freddo.

Terminato il lavoro dell'incisione, si procede a riempiere il disegno d'inchiostro. Serve a quest'uso l'inchiostro che si usa a scrivere sulla pietra, a cui si aggiunge alquanto cevo e nero di fumo. Questo miscuglio si rende omogeneo impastandolo sopra una lastra di marmo con una spatola di ferro; poi se ne spalma quanto si può rapidamente la superficie della pietra facendolo penetrare nei tratti incavati del disegno. Ciò fatto, si lava la pietra con un panno-lano bagnato in soluzione di gomma. Con questa lavatura si toglie tutto il colore con cui erasi preparata la pietra, la quale poi si acidula come per le altre operazioni di litografia. Su di una pietra così lavorata, l'inchiostro d'impressione che sopra vi si applica, aderisce solo ai tratti lasciati dal bulino, che, ripieni di materia grassa, lo ritengono, e lo trasportano poi sulla carta sotto la pressione del torchio.

Quando una pietra è disegnata, e tale dev'essere conservata per lungo tempo, è mestieri prepararla perchè l'inchiostro non si secchi e non diventi fragile. Perciò vi si applica un inchiostro grasso composto di cera, cevo, e nero di fumo. La pietra poi si spalma con una soluzione concentrata di gomma e zucchero, la quale, aderendovi, la protegge dalla polvere, e la mantiene umida.

Non ci stenderemo oltre nel descrivere altre diverse operazioni di litografia, di disegno sulla pietra ecc., rimandando il lettore ai trattati speciali che versano su questo argomento.

§ 1427. — **Pietre litografiche artificiali.** — Il prezzo elevato delle pietre litografiche, la difficoltà di trovarle di buona qualità, indusse a cercar modo di farne di artificiali.

Kuhlmann si servì a tal uopo di creta (carbonato di calce) tagliata in tavole di 5 a 6 centimetri di spessezza, che egli faceva reagire per due ore con una soluzione bollente di silicato di potassa d'una densità di 1,15 a 1,20. Il carbonato di calce si converte parzialmente, per questa operazione, in silicato, e prende da 5 a 6 % del suo peso di silice, proporzione eguale a quella che si trova nelle pietre naturali servienti alla litografia.

Recentemente vennero proposti da Knecht (1) due miscugli da sostituirsi alle pietre litografiche. Il primo si comporrebbe nel modo seguente: 3 parti di creta (*craie*) lavata, 1 parte di cerusa (*carbonato di piombo*), $^1/_8$ di sesquiossido di ferro; si triturano insieme in polvere

(1) *Technologiste*. Ottobre 1854.

sottilissima con acqua: si decanta questa, e la mescolanza seccatá all'aria si fa passare per un setaccio di maglie strettissime; d'altra parte si estingue un mezzo chilogramma di calce grassa con 1 litro d'acqua; l'idrato, freddo, si fa passare al medesimo setaccio che servì per le materie precedentemente indicate: alla calce polverosa si aggiunge 1 parte d'olio. Questo liquido serve ad impastare le materie polverose (creta, carbonato di piombo ed ossido di ferro); $^1/_2$ litro basta per 8 chilogr. La massa pastosa che così si conseguisce, si conforma in tavole, e si fa seccare all'aria. La superficie di queste pietre artificiali si lavora con carta di vetro (carta su cui si fece aderire polvere di vetro), indi colla pomice, poi si lava con un miscuglio di 50 parti d'acqua, 2 di allume ed 1 d'acido solforico. Si lascia nuovamente seccare, e si lava ancora col medesimo liquido acido, finchè si scorga che la pietra riceve l'acqua uniformemente.

Un'altra composizione suggerita dal medesimo signor Knecht, consiste in una mescolanza di 1 chilogr. di calce grassa, che si idrata con 2 litri d'acqua, e che si mesce quindi con cacio fresco, carbonato di piombo, ed alquanto sesquiossido di ferro. Questa pasta si applica sopra una pietra qualunque, purchè dura, e vi si stende in istrato uniforme: essa prende grande durezza.

Solfato di Calce.

§ **1428**. — Del solfato di calce e delle sue proprietà chimiche già abbiamo parlato ai §§ 574 e seg. Dobbiamo ora tener breve discorso della sua preparazione come materiale da costruzione, e delle diverse maniere di applicarlo ne' suoi varii usi.

§ **1429**. — La proprietà più importante del gesso, quella mercè cui esso si presta ad usi svariati, è l'indurirsi che esso fa quando, anidro, si bagna con acqua. A rendere capace il gesso (solfato di calce idratato) di presentare questo fenomeno, è necessário preparlo togliendone l'acqua d'idratazione, il che si fa cuocendolo, ossia sottoponendolo ad una temperatura bastantemente elevata perchè l'acqua ne venga discacciata.

Il gesso si presenta per lo più in masse confusamente cristalline, le quali debbono, prima di cuocersi, ridursi in masse minori,

la qual cosa non presenta difficoltà, poichè poca è la coesione di tale sostanza.

La temperatura alla quale il gesso perde l'acqua sua di cristallizzazione non è molto elevata; essa non eccede i gradi +133: perciò le fornaci, nelle quali se ne opera la cottura, riescono semplicissime.

§ **1430.** — Nelle nostre colline del Monferrato, dove il gesso si scava e si lavora in assai gran copia, la cottura si fa entro fosse, simili a quelle che abbiamo descritte parlando dei forni da calce (§ 1385), ma di molto minori dimensioni, e non munite di muratura: le pareti della fornace ed il vôlto si fanno colle pietre stesse da cuocersi; il combustibile è il legno minuto e di poco valore. La carica si fa in modo che i pezzi di maggior volume si trovino più vicini al combustibile, i minori più discosti. La cottura essendo terminata, il che si riconosce quando anche la parte più esterna della carica è divenuta bianca e facile a polverizzarsi, si cessa il fuoco e si disfà il vôlto. Il gesso cotto si lascia alquanto raffreddare, poi si sottopone alla triturazione.

Nelle vicinanze di Parigi, dove una grande consumazione di gesso per le costruzioni esige una produzione continuata ed abbondante di questo prodotto, l'operazione della cottura si eseguisce nel modo seguente.

Tra le pareti di una tettoia costrutte con mattoni o pietre rozzamente cementate (fig. 337), si formano, con pezzi alquanto grossi



Fig. 337

del gesso che si vuol cuocere, parecchi piccoli vôlti, i quali sono tanto lunghi quanto è profondo l'edifizio, ed alti convenientemente perchè sott'essi si possa comodamente fare il fuoco necessario alla cottura. Sui vôlti si accatastano i pezzi di gesso, prima i maggiori, poi i minori, i quali vengono a compiere la carica alla sua parte superiore. Sotto i vôlti si bruciano fasci di legna di poco pregio, e sterpi di cespugli: la combustione si conduce moderata e lenta per evitare un troppo forte riscaldamento che nuocerebbe alla qualità del prodotto. Allorquando la cottura è compiuta, il che si conosce dall'aspetto che prese il gesso, si cessa dal far fuoco. Si disfanno i vôlti, e si porta il gesso alle macine per esservi polverizzato.

In alcune officine presso Parigi si uniscono insieme due operazioni tecniche, la conversione del litantrace in *coke* entro forni (detti *forni a coke*), e la cottura del gesso; questa si fa colle fiamme fornite dai prodotti gasosi che si estricano, mentre il litantrace si scompone. Il forno a gesso è pertanto sovrapposto a quello in cui il coke si produce, e ne riceve i prodotti gasosi, i quali vi si bruciano mercè una bastevole proporzione d'aria che vi s'introduce per appositi spiragli.

Ben sovente si cuoce il gesso col mezzo del litantrace; la combustione in tal caso si fa ancora sotto vôlti costrutti come è indicato dalla figura 337, ed i quali reggono la carica intera; ma il pavimento dei canali, nei quali ha luogo la combustione, è formato a modo di graticola.

È evidente che, come per la cottura della pietra calcare, si può per la cottura del gesso far uso di forni, nei quali si carichino alternativamente strati di gesso e di combustibile; che inoltre si può pure pel gesso adottare il lavoro continuo simile a quello che si fa entro forni a calce, che già descrivemmo. Le quali maniere di cottura danno tuttavia un prodotto meno puro, quando le ceneri del combustibile rimangano mescolate col gesso cotto; inconveniente questo che per alcuni usi del gesso sarebbe di qualche momento.

§ **1431**. — Nel cuocere il gesso per lo più non puossi evitare che, mentre alcuni pezzi di esso soggiacciono a troppo elevata temperatura, altri non riescano bastevolmente riscaldati, e contengano ancora acqua combinata. Soggiacciono sempre a temperatura troppo elevata i pezzi di gesso che formano i vôlti rappresentati dalla figura 337, pag. 325: essi giungono a calore rosso, quindi soffrono quella mutazione molecolare, per cui, fatti più densi, meno bene si prestano all'i-

dratazione, nè più fanno presa. È pur difficile evitare che alcuni pezzi solo si disidratino superficialmente, e rimangano inalterati nell'interna lor parte, il che si riconosce quando, rompendoli, si rinvengono ancora dotati in qualche lor parte della trasparenza loro primitiva. Taluni pertanto usano separare dal gesso cotto a dovere, vuoi il crudo, vuoi il troppo cotto, e rigettare queste due ultime qualità, destinandole ad usi ai quali esse possano egualmente prestarsi tuttochè mal cotte (agricoltura). Alcuni poi usano macinare insieme tutto il prodotto di una fornace, facendo in modo che i gessi di cotture diverse si trovino regolarmente mescolati, e le cattive qualità degli uni vengano in certo modo larvate dalle buone del gesso cotto a dovere.

Un altro fatto presenta il gesso allorchè soggiace a forte riscaldamento in contatto vuoi col combustibile, vuoi colle fiamme che questo fornisce, ricche di materie riducenti, quello di trovarsi in parte cangiato in solfuro per sottrazione di ossigeno. È facile il riconoscere che una tale alterazione ebbe luogo, poichè il gesso così alterato, bagnato con acqua e lasciato in contatto dell'aria, dà odore d'acido solfidrico.

§ **1432**. — Da quanto abbiam detto risulta, che la principale condizione d'una buona cottura del gesso sta nella regolare applicazione del calore; effetto questo che difficilmente si può conseguire col modo di procedere comune nelle fornaci descritte. Crediamo pertanto utile dar qui la descrizione d'un forno a gesso che fu proposto da Scanegatty, e che per la sua costruzione deve prestarsi assai bene ad un riscaldamento uniforme, e perciò deve fornire ottimi risultamenti (1).

Il forno è costrutto in muratura (fig. 338), di solide pareti OO; la sua cavità cilindrica è terminata in basso da una volta PP, la quale ha otto aperture o fessure *ee*, per le quali essa comunica con uno spazio minore, il quale, contiguo col focolare E, ne riceve in X la fiamma. Questa passa per le aperture *ee* nella cavità del forno, dove il gesso si trova accumulato, e lo riscalda a punto conveniente per disidratarlo. La parte superiore del forno presenta un'apertura maggiore che è nel centro, per la quale s'introduce il gesso durante il caricamento: questa poi si chiude con un coperchio M, il quale permette tuttavia che una corrente d'aria vi si stabilisca, munito quale è di

(1) V. Knapp, *Lehrbuch der Chemischen technologie*, vol. I, pag. 650.

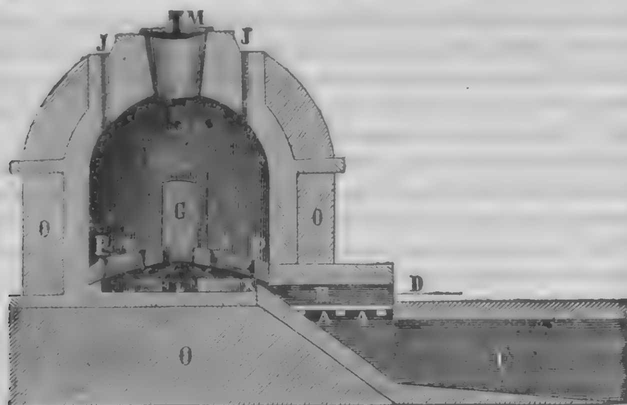


Fig. 338

un'apertura nel suo mezzo: otto altre aperture JJ sono regolarmente disposte nel vôlto del forno; per esse si fa essenzialmente il tirante d'aria necessario all'andamento della cottura. Sulla graticola AA si fa fuoco, il quale viene alimentato dalla corrente d'aria che vi fornisce lo spazio C che fa ufficio di ceneraio. Il combustibile che si adopera in questo forno è il litantrace: evidentemente potrebbe impiegarvisi un altro combustibile capace di bruciare con fiamma. G è una porta che serve a caricare il gesso entro il forno: la carica vi si fa in modo che i pezzi di gesso lascino tra di loro spazio sufficiente pel passaggio della fiamma: quando il gesso si ammucchiò fino a tale altezza a cui più non si possa pervenire per la suddetta porta G, si chiude questa, e si compie il caricamento per l'apertura centrale del vôlto, la quale poi si chiude col suo coperchio M. Durante la cottura scorgesi per quali delle aperture JJ più forte si faccia il tirante, queste allora dopo qualche tempo si chiudono, e si aprono quelle per le quali la corrente dei gas si mostra più debole. L'apertura L serve a tener mondo e sgombro lo spazio che trovasi sotto il vôlto PP, perchè il passaggio della fiamma non vi provi ostacolo. Durante la cottura le aperture JJ danno uscita non solo all'aria bruciata, ma insieme al vapore acquoso che si sprigiona dal gesso: alle medesime aperture si va, da chi dirige l'operazione, di quando in quando accostando un pezzo di

ferro terso, od altro corpo freddo, per riconoscere se ancora vi si condensa vapore d'acqua. Quando più non si scorge condensazione, si giudica la cottura esser giunta al termine, ed a tal punto si chiudono le aperture tutte, e si lascia che il forno si raffreddi per 12 o 15 ore, dopo del che si estrae il gesso calcinato.

§ **1433**. — Dobbiamo accennare ad un particolar modo di procedere per la cottura del gesso che si segue dai modellatori, i quali hanno bisogno di gesso purissimo, cotto in guisa che nessuna materia straniera vi si venga a mescolare, e per soprappiù che non abbia sentita temperatura più alta di quella che si richiede per la sua disidratazione. Scelgono essi i cristalli di gesso i più puri, e li pongono entro un forno analogo a quello di cui si valgono i panattieri, scaldato a temperatura bastante a disidratarlo, e ve lo lasciano fino a compiuta cottura. Per lo più tuttavia essi amano meglio ridurre il gesso purissimo, ancora crudo, in polvere sottile, poi porlo in una coppa di terra cotta o di metallo ben terso, e scaldarlo sopra un fuoco dolce; la polvere dopo breve tempo si mostra agitata dal vapore acquoso che si sprigiona, e qua e là facendosi strada la solleva in piccoli crateri: questo fenomeno si continua per alcun tempo, poi cessa; ma si rinnova quando la polvere si smuova con una spatola od altro strumento. La cottura è perfetta quando la materia tutta è compiutamente priva d'acqua, nè più vi si osserva movimento, ed un corpo freddo che sopra di essa si tenga per qualche istante più non si mostra appannato per vapore che vi si condensi. Gli artefici modellatori osservarono essere giovevole che la cottura del gesso si faccia a temperatura tanto bassa quanto è possibile, ed essere meglio che ancora alquant'acqua rimanga non discacciata (circa $^1/_4$), poichè in tal caso l'indurimento riesce più pronto.

§ **1434**. — Il gesso cotto in masse più o meno voluminose si tritura per essere posto in commercio. Questa operazione, là dove piccola è la consumazione e modeste le dimensioni delle fornaci, si eseguisce con piccole macine verticali muoventisi in un truogolo circolare talvolta di pietra intagliata, più spesso costrutto con mattoni: la macina è per lo più mossa lentamente in giro da un asinello. Più grosse macine, per lo più doppie, simili a quelle che già descrivemmo siccome usate nella fabbricazione della polvere da guerra (§ 1337), servono a più rapido e più economico lavoro nelle grandi officine (così nelle *Plâtrières* presso Parigi vicino al Mont-Martre). Talvolta a luogo di ma-

cine usansi molini di ferro, la cui foggia non potrebbe meglio indicarsi che dicendo essere essi identici per forma e congegno ai molini portatili, coi quali si macina il caffè tosto: in questi il gesso cotto, ridotto in pezzi della grossezza d'un uovo o poco più, viene ricevuto in un imbuto, e condotto a passare nello spazio compreso tra una massa di ferro piriforme e scanellata a spirale sulla sua superficie, e la superficie interna di un ricettacolo di ferro esso pure, scanellato altresì a spirale. La massa interna è sorretta da un pernio, e si gira sovr'esso, mossa col mezzo di una macchina a vapore. Il gesso è ridotto da queste macine in una polvere sottile, che s'inchiude in sacchi, disposto così alla vendita.

Il gesso cotto vuol essere conservato in luogo perfettamente secco, attesa la sua tendenza a combinarsi coll'acqua, cui esso attrae dall'aria umida, perdendo la sua pregevole qualità d'indurirsi e far presa.

§ 1435. — L'uso più frequente e più importante del gesso è nelle costruzioni. Bagnato infatti con acqua, e ridotto a molle e liquida poltiglia, esso resta liquido per breve tempo, poi s'indurisce, e fa presa, prendendo la consistenza dei comuni materiali da edificare. Il gesso è tanto più pregiato quanto più manifesta esso presenta la menzionata proprietà.

Nell'atto in cui il gesso si idrata, la sua temperatura si eleva sensibilmente; esso prende altresì maggior volume. La quantità d'acqua che il gesso prende in combinazione è indicata dalla composizione dell'idrato, che in tal caso si genera, identico al biidrato che trovasi in natura CaO,SO^3+2HO (v. § 574); 100 di gesso cotto dovrebbero prendere 26,5 d'acqua.

L'esperienza tuttavia dimostra che esso s'indurisce in una massa solida prendendo anche una quantità d'acqua che in peso lo supera considerevolmente, ed in cui esso sia stemperato in poltiglia liquidissima. Il gesso anidro, amorfo, posto in contatto dell'acqua, si rappiglia in minutissimi cristalli, che, intrecciandosi gli uni agli altri, si legano strettamente in una massa sola, la quale riesce porosa, e capace di ritenere assorbita una quantità d'acqua molto superiore a quella che vi è combinata, e che poi, coll'esposizione all'aria, si evapora.

Allorquando si bagna il gesso cotto e polverizzato con un volume d'acqua eguale al suo, poi lo si abbandona a sè, osservasi dopo dieci

minuti per lo più avvenire l'indurimento. A questo punto, se il gesso è di buona qualità, si può aggiungere ancora un volume d'acqua eguale al primo, e disfarvi la massa che già cominciava a rappigliarsi; si ottiene una poltiglia liquida, la quale dopo qualche tempo ancora si rappiglia, e si rassoda. Si può, procedendo in tal maniera, ottenere 3 o 4 volte di seguito la solidificazione del gesso, con sempre maggiori proporzioni d'acqua. Questa sperienza mostra che la idratazione e la cristallizzazione del gesso succede gradatamente; che i primi cristalli cominciano a produrre una prima presa, ma che resta ancora altro gesso non ancora cristallizzato, il quale può a sua volta subire questa modificazione ecc. Evidentemente il gesso sarà di tanto miglior qualità, e farà tanto miglior presa, quanto maggiore sarà la quantità d'acqua che potrà sopportare.

I gessi i più densi sono quelli appunto che possono unirsi in volume ad una maggior proporzione d'acqua: il gesso cotto pertanto sarà tanto migliore quanto minor quantità d'acqua in peso esso esigerà per essere convertito in poltiglia liquida, quale s'impiega nell'edificare: i cristalli vi si faranno più numerosi, proporzionati cioè alla quantità di materia che esso contiene sotto un volume determinato, e la solidità della massa prodotta sarà in ragione del numero dei cristalli, i quali, costretti a formarsi in piccolo spazio, si addenseranno in modo da fare una massa grandemente coerente.

L'esperienza che abbiamo descritta deve riuscire tanto meglio quanto più regolarmente si condusse la cottura. Il gesso troppo riscaldato, e quello che non fu disidratato, non prendono parte all'indurimento.

§ **1436**. — Il gesso s'impiega nelle costruzioni in molti e diversi casi. Così, ad esempio, quando si vogliono unire materiali con presa istantanea, siccome avviene allorchè si fissano nei muri chiodi grossi, od uncini di ferro e simili; usasi nella costruzione delle sottili pareti, colle quali sogliamo dividere in due le grandi camere; nella costruzione dei vôlti leggeri che non debbono soggiacere a pesi ragguardevoli ecc. Il gesso in tali casi è di utilità grandissima per la prontezza della sua presa che accelera il lavoro. Per tali impieghi lo s'impasta ordinariamente con $^1/_2$ del suo volume d'acqua, colla quale esso si converte in una pasta molle, che prontamente si mette in opera, avendo cura di bagnare dapprima con acqua i materiali, ai quali esso debbe aderire. Se per caso avvenisse che il gesso così bagnato già si fosse

indurito compiutamente prima di porlo in opera, non sarebbe più conveniente bagnarlo una seconda volta e stemperarlo in poltiglia: questa si mostrerebbe inerte, e non farebbe più presa. Misto con malta di calce il gesso s'indurisce meno prontamente, ma spesso si preferisce al gesso puro per alcuni generi di lavori, come per cornici, adornamenti in rilievo ecc.

Senza entrare in più minuti particolari intorno a questi usi del gesso, soggiungeremo che l'impiego suo deve essere sbandito, 1° dai luoghi umidi; infatti il gesso s'indurisce coll'acqua, ma conservato poi in luogo dove l'aria abbondi d'umidità, si rammollisce, perchè poroso e solubile nell'acqua. Quindi nelle arricciature delle abitazioni, ed in genere là dove le costruzioni soggiacciono all'influsso delle vicende atmosferiche, il gesso non vuol essere adoperato; 2° dai luoghi nei quali l'aria oltre all'essere umida è pure carica di emanazioni di carbonato d'ammoniaca. I lavori eseguiti con gesso nei luoghi comuni, nelle stalle, presso ai depositi di materie animali che si putrefanno, si guastano rapidamente: il gesso si rammollisce dopo breve tempo, e si sfiorisce, mutato in carbonato di calce e solfato di ammoniaca.

Egualmente non può adoperarsi il gesso in quelle costruzioni le quali sono soggette a riscaldamento alquanto ragguardevole, attesochè il calore disidratandolo, il ricondurrebbe ad essere una massa friabile, priva affatto di coesione. Perciò dovrassi sbandire l'uso del gesso dalle costruzioni di forni, stufe, cammini, caloriferi ecc.

§ **1437.** — Usasi il gesso dai modellatori nella riproduzione delle opere d'arte, come medaglie, scolture, rilievi ecc. Non entreremo nei particolari delle pratiche che si seguono dagli artefici, e che diverse esser debbono, secondo che varia è la forma degli oggetti dei quali essi intendono riprodurre l'immagine, e più o meno rilevati e sporgenti o tondeggianti ne sono i tratti. In ogni caso la poltiglia di gesso che immediatamente tocca la superficie dell'oggetto di cui vuolsi ricevere l'impronta, vuol essere liquidissima perchè penetri nei più minuti incavi, e riceva i più delicati rilievi; usasi ancora spalmare la superficie dell'oggetto colla medesima liquida poltiglia, e col mezzo di pennello dolce, il che ha specialmente per fine, che l'aria aderente alla superficie su cui il gesso si applica venga interamente discacciata; senza tal precauzione restano gallozzole e vani, che deturpano la superficie dell'impronta.

Da un'immagine in incavo, fatta con gesso, si può ricavare una immagine in rilievo, colando sovra quella una poltiglia di gesso, e lasciandovela solidificare: affinchè tuttavia le due immagini non contraggano aderenza l'una coll'altra, torna necessario che la prima di esse si spalmi con una sostanza che non assorba l'acqua, anzi la rifiuti: usasi a tal uopo vuoi olio, vuoi un miscuglio d'olio e cevo, che vi si applica tuttavia con riguardo perchè i tratti non ne vengano alterati.

§ 1438. — **Stucco lucido.** — Si indica con questo nome una sorta di arricciatura che si applica sulle pareti degli edifizii, e che imita il marmo, per la sua ragguardevole durezza, e la pulitura che sotto le mani dell'artefice può ricevere.

Per coprire di stucco la superficie d'un muro, si comincia dallo spalmarla di puro gesso convertito in poltiglia, che ben presto s'indurisce: sopra questo primo strato, pel quale può farsi uso di gesso meno puro ed in polvere alquanto grossolana, si applica un secondo strato, che è una poltiglia di gesso in polvere sottile bagnato con soluzione di colla; perchè l'applicazione possa riuscire eguale, e la materia si presti al lavoro della cazzuola, è mestieri che la pasta di stucco non s'indurisca che dopo 20 o 30 minuti: fatta una prima applicazione, giova rimendarla là dove rimasero fori o fessure con applicarvi sopra un secondo strato della composizione medesima, ma più ricca di colla. La materia così applicata e compressa colla cazzuola, s'indurisce più che nol faccia il puro gesso, e riesce perciò capace di ricevere una pulitura, la quale si eseguisce fregandone la superficie primieramente con pietra pomice, poi con un pannolano e con tripoli. A compiere la pulitura si adopera pure una spazzetta intrisa nell'olio di lino, colla quale se ne va ungendo la superficie di quando in quando durante l'impiego del tripoli.

Se adoprisi nella descritta operazione gesso puro, si otterrà imitazione del marmo bianco; se il gesso s'impasterà con materie coloranti diverse, e masse di diversi miscugli si applicheranno le une accanto alle altre con qualche accorgimento, si potranno imitare le brecce, i marmi venati ecc. Le materie che servono a tingere lo stucco, sono le ocre gialle e rosse, gli ossidi metallici varii, la terra d'ombra, il nero di fumo ecc. (1).

(1) Un'altra specie di stucco, più comune tuttavia, si prepara mescolando gras-

Lo stucco può assai bene servire ad ornamento dell'interno delle abitazioni; non regge all'azione continuata dell'aria umida, e perde sotto l'influenza di questa il suo splendore.

Con gesso impastato con soluzione di colla si fanno pure i lavori di stucco in rilievo, siccome cornici, ornati ecc.

§ 1439. — **Marmo artificiale.** — Dassi il nome di *marmo artificiale*, o di *gesso duro*, o *gesso allumato* ad un miscuglio di gesso e di allume, il quale, più lento del gesso nel far presa, ha tuttavia la proprietà d'indurirsi maggiormente che il gesso puro e lo stucco. Un getto di gesso, tenuto per un mese immerso in una soluzione di allume, preparata sciogliendo 1 parte di questo sale in 12 o 13 parti d'acqua a temperatura di +15°, s'indurisce in guisa da resistere a percosse di corpi duri, ad urti assai violenti. La mutazione che esso soffre per tale immersione, non lo rende tuttavia inalterabile dall'acqua pura, in cui esso si rammollisce.

L'indurimento del gesso col mezzo dell'allume si ottiene assai meglio seguendo uno dei procedimenti seguenti.

Il primo consiste nel cuocere il gesso (scelto se fa d'uopo per purezza), ridotto a frantumi della grossezza di un uovo o poco più, entro un forno a riverbero, od in altro forno che a tal uso si acconci, finchè esso sia compiutamente disidratato; quindi immergerlo entro una soluzione fatta con 100 parti d'acqua e 12 d'allume, ed alla temperatura di +35°. Questa operazione si eseguisce molto acconciamente col mezzo di panieri, o di casse di legno traforate, le quali, contenenti il gesso, s'introducono in una tinozza in cui v'ha la soluzione d'allume. Il gesso estratto dal bagno si riporta in un forno a riverbero, dove una seconda volta si cuoce, fino a totale discacciamento dell'acqua.

Il gesso, preparato in questo modo, si riduce in polvere triturandolo con macine verticali, poi facendolo passare per un buratto (*blutoir*).

Un secondo metodo consiste nel polverizzare insieme il gesso ancora crudo con 3 % del suo peso di allume; il miscuglio si calcina

sello di calce con polvere sottile di marmo, con cui si fa perciò una malta liquida, la quale si applica a modo di arricciatura, e si stende e si liscia colla cazzuola. L'indurirsi di questo stucco, che altra volta si adoperava assai frequentemente nell'interno delle abitazioni, è dovuto al convertirsi della calce in carbonato.

in un forno a riverbero, poi nuovamente si polverizza, per disporlo ad essere impiegato (1).

In questo secondo procedimento si fa risparmio di una cottura, e perciò si evita una corrispondente spesa per combustibile, manodopera ecc.

Il gesso duro esige, perchè buona riesca la cottura, un riscaldamento continuato e dolce; un troppo forte arroventamento lo rende troppo stipato e coerente, gli dà durezza quasi di pietra, e gli toglie la proprietà di far presa idratandosi.

Il gesso allumato, bagnato con 55 o 60 % del suo peso d'acqua, s'indurisce, più lentamente tuttavia che il gesso puro; esso non giunge a durezza compiuta che nello spazio di 55 o 60 minuti: la durezza del gesso allumato sta a quella del gesso comune (dopo la presa) come 1,5 : 1 (2). Secondo le osservazioni di Elsner, il gesso allumato non prende durezza notevole quando si bagna con sola acqua, sibbene quando per idratarlo si adopera una soluzione di 1 p. d'allume in 12 o 13 parti d'acqua. La presa riesce alquanto più lenta e tarda, ma in compenso la massa acquista una durezza che si avvicina a quella del marmo o dell'alabastro, unita ad una semitrasparenza che specialmente si osserva negli spigoli e nelle parti più sottili dei getti. Grosse masse di tal gesso indurito reggono senza guasto a colpi di martello. La superficie dei getti preparati con tale sostanza è capace di una bella pulitura, resiste alle ingiurie atmosferiche senza venirne alterata, e può lavarsi con acqua impunemente: i getti stessi immersi nell'acqua vuoi fredda, vuoi calda, non vi si rammolliscono.

Il gesso allumato unito con materie coloranti (ossidi metallici), e lavorato da abile artefice, si presta meravigliosamente alla imitazione dei marmi, degli alabastri, delle pietre da costruzione, come graniti ecc., ed anche dei legni da lavoro.

Adoprasi con buon successo il gesso allumato nella confezione di oggetti in rilievo per adornamento di appartamenti, ma specialmente per quadrelli di forme diverse, coi quali si costruiscono pavimenti belli per colori, e pregevoli per la durata, tuttochè la loro resistenza

(1) Meglio forse riesce, e più uniforme, la mescolanza del gesso coll'allume, quando la polvere di gesso crudo si bagni con soluzione del detto sale.

(2) PAYEN, *Précis de chimie industrielle*, pag. 511. Parigi 1851.

a continuato fregamento non possa dirsi eguale a quella dei veri marmi, e tanto meno delle pietre silicee, che a tal uso s'impiegano di consueto (1).

Qual sia la cagione dell'indurimento così ragguardevole del gesso allumato è cosa che la scienza non potè ancora dichiarare. Pare che il solfato di calce possa combinarsi col solfato d'allumina e formare un doppio sale.

Ipoclorito di Calce.

§ **1440**. — Abbiamo già detto al § 578 e seg. della composizione di questo sale, delle sue proprietà, e del modo col quale si determina l'intensità del suo potere scolorante. Resta ora che descriviamo gli apparecchi, col mezzo dei quali si prepara questo prodotto nelle officine per uso delle arti.

La fabbricazione dell'ipoclorito di calce è, per così dire, sempre una dipendenza della fabbricazione della soda artificiale. Le immense quantità d'acido cloridrico che si svolgono dalla scomposizione del sale marino che si cangia in solfato di soda, non hanno utile applicazione che quando si possono impiegare nella preparazione del detto ipoclorito, prodotto questo che si consuma specialmente in quelle officine stesse, le quali fanno grande uso di soda, le fabbriche di tele stampate.

§ **1440** *bis*. — Per preparare ipoclorito di calce è d'uopo primieramente disporre la calce caustica a reagire convenientemente col cloro; il che si fa col mezzo dell'idratazione. La calce che si destina a tale uso vuol essere, per quanto è possibile, pura, o, come dicesi, grassa; priva di sesquiossido di ferro, di manganese e di magnesia. Le calci magre male si prestano alla produzione di buon ipoclorito.

L'idratazione della calce deve eseguirsi in modo che essa venga a

(1) Un'officina fu in questi ultimi anni stabilita presso la nostra città, in cui si fabbricarono, e si fabbricano tuttora, oggetti pregevoli di gesso duro, od allumato che dir si voglia. Si adopera nella confezione di questi il gesso amorfo, bianchissimo, che si scava sul Moncenisio. La città nostra ha al presente in molti pubblici edifizii, come uffizii, chiese ecc., pavimenti costrutti a disegni piacevolissimi, con prodotti della accennata officina.

convertirsi in una polvere leggera; nuoce alla buona riuscita della preparazione in discorso tanto l'eccedere quanto lo scarseggiare nella quantità d'acqua con cui la calce si estingue. La calce non idratata non si cangia in ipoclorito; quella che troppo abbondantemente fosse bagnata, si rappiglierebbe in masse, le quali difficilmente sarebbero penetrate dal cloro.

Il miglior modo col quale si idrati la calce destinata alla preparazione dell'ipoclorito, consiste nello stenderla sopra un pavimento facendone uno strato di alcuni centimetri, e bagnandola d'acqua fin tanto che compitamente sia sfiorita; a tal uso serve un annaffiatoio con cui si va spruzzando la calce, finchè essa si scaldi spontaneamente e lieviti, spandendo vapori: a tal segno si smuove la materia con una spatola, per iscoprire quelle sue parti che non furono ancora irrorate, le quali a lor volta si bagnano. Questo modo di operare riesce a buon risultamento, specialmente allora che si operi sopra una non grande quantità di calce viva. La calce deve per tal maniera convertirsi in una polvere sottile, leggera, secca al tatto. L'idrato così preparato è per lo più misto con frantumi di pietra a calce non cotta, o pietruzze d'altra natura, o con pezzetti di calce non idratata; da questi materiali inutili ed inerti si separa la calce col mezzo di un setaccio a maglie fine. Il convertir la calce in idrato è operazione che vuol essere eseguita con molti riguardi: la calce idratata, leggerissima quale è, si solleva facilmente per l'aria mentre si smuove, ed in essa sta facilmente sospesa. Il respirare aria così imbrattata è cosa che reca grave danno agli operai; quindi l'accennata operazione si eseguisce all'aperto, in luogo dove una corrente d'aria esporti il polviscolo di calce. Eguali precauzioni si seguono nel setacciare la calce idratata, operazione questa che in alcune officine si eseguisce con un setaccio, ma a cui meglio serve un buratto, da cui nulla non esca del sottile polviscolo in cui la calce è ridotta.

§ **1441**. — La calce idratata vuole ora essere posta in contatto col cloro in quelle condizioni che più sono favorevoli alla produzione dell'ipoclorito. Per tale scopo usansi apparecchi diversi, coi quali più o meno bene si raggiunge l'intento.

A produrre il gas cloro si fa reagire, siccome fu già detto altra volta, acido cloridrico con biossido di manganese. Non è gran tempo usavansi per questa operazione ampie bottiglie di grès, le quali ricevevano l'ossido e l'acido insieme, che poi vi si facevano reagire vuoi

con riscaldamento diretto, vuoi col mezzo del vapore. Cotali bottiglie presentavano l'inconveniente che il biossido vi faceva facilmente una posatura, la quale recava ostacolo allo svolgimento del gas, ed insieme del vapore acquoso, sicchè talvolta, malgrado non lieve riscaldamento delle pareti, lenta riusciva la reazione, o sbuffi violenti di vapore si sprigionavano, i quali scuotevano fortemente il vaso e ne determinavano la rottura: al quale inconveniente si era cercato di por riparo provvedendo il vaso di un agitatore, destinato a smuovere il biossido di manganese e, disperdendolo pel liquido, renderne più agevole e pronta la reazione. Meglio che questi apparecchi che accennammo di volo, e che possono solo impiegarsi con vantaggio in piccole fabbricazioni, giovano i seguenti che descriviamo.

La figura 339, **1**, rappresenta lo spaccato d'una bottiglia di grès a tre colli; due di questi, *a* e *b*, servono, il primo ad introdurre nella bottiglia l'acido cloridrico (esso è provveduto di un turacciolo con cui lo si può chiudere durante lo svolgimento del gas); il secondo, a cui sta unito un tubo di piombo *c*, serve a trasportare il gas cloro negli apparecchi refrigeratori. Un terzo collo maggiore è munito di un orlo sporgente formato a guisa di doccia circolare, in cui s'insinua l'orlo di un coperchio N di piombo o di grès, che vi si può fissare col mezzo di luto d'argilla. Questo collo medesimo riceve nel suo interno un vaso cilindrico M esso pure di grès, che per mezzo di un suo orlo sporgente si appoggia sulla bocca stessa della bottiglia. Cotesto vaso è in tutto il suo ambito traforato da numerosi forellini che hanno un centimetro di diametro. La figura mostra chiaramente che riempiuta essendo la bottiglia a più della metà della sua altezza con acido cloridrico, e collocato a suo sito il vaso M che siasi riempiuto di biossido di manganese in grossi pezzi, questo potrà, attraverso i fori del vaso che lo contiene, reagire coll'acido; la reazione darà luogo a svolgimento di gas cloro, che si estricherà per mezzo del collo *b*, e del tubo che gli va annesso. Lo svolgimento del gas cloro si continuerà finchè tutto l'acido cloridrico sia esaurito: a tal segno restando ancora biossido non iscomposto, si toglierà il coperchio N, s'introdurrà nella bocca di M la tenaglia M' (fig. 339, **2**) la quale, stringendone le branche maggiori colla mano, infiggerà le punte delle sue branche minori entro due fori maggiori che trovansi presso all'orlo del vaso M, che in tal maniera afferrato potrà togliersi dalla bottiglia, nella quale potrà rinnovarsi l'acido per determinarvi nuova

reazione riponendovi il vaso M.

La bottiglia descritta ha la capacità di circa 100 litri, onde ogni operazione che con essa si eseguisce, impiegando almeno 50 litri di acido cloridrico concentrato, può fornire una ragguardevole proporzione di cloro. Per lo più un apparecchio per la produzione dell' ipoclorito impiega contemporaneamente da 8 a 10 bottiglie: queste sono collocate entro casse di ferro piene d'acqua, o di soluzione di cloruro di manganese (saturato dapprima con latte di calce perchè scompaia in esso l'eccedenza d'acido che pel consueto lo imbratta), che si scaldano sovra un focolare (fig. 339, 3 e 4). Talvolta nelle casse medesime si fa pervenire il vapore che serve così a più uniforme e regolare riscaldamento.



Fig. 339

Le bottiglie che abbiamo descritte come servienti alla produzione del cloro sono gene-

ralmente adoperate nelle officine di Francia. Esse debbono comporsi di terre inalterabili agli acidi (grès), e che pel riscaldamento non si rompano. La loro forma si adatta molto convenientemente all'uso pel quale si destinano: incomoda tuttavia riesce l'operazione del togliere il cilindro che porta il biossido di manganese, ed eliminarne la soluzione di cloruro di manganese per sostituirvi acido cloridrico.

§ **1442**. — La figura 340 mostra lo spaccato d'un apparecchio produttore del cloro, che molto vantaggiosamente si sostituisce alle bottiglie descritte, e che rende il lavoro molto più facile e produttivo.

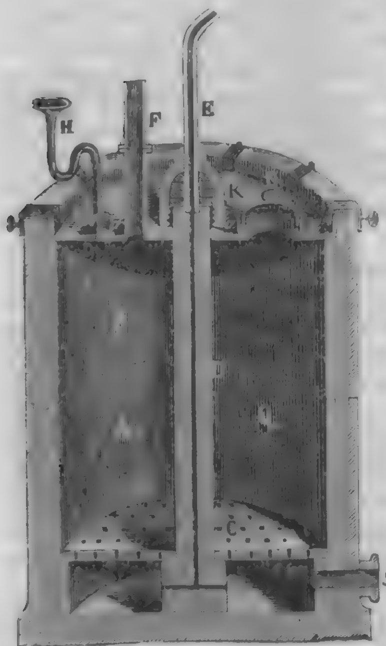


Fig. 340

Essa rappresenta un cilindro Q, scolpito in una massa di buona pietra silicea (*sandstein*, *grès*) compatta, uniforme nella sua pasta, ed inattaccabile dagli acidi: quest'ultima qualità vuol essere diligentemente accertata prima che la pietra si destini alla costruzione di tale apparecchio. L'altezza del cilindro è presso a poco di 2 metri; quindi la necessità quasi inevitabile di costruirlo in due pezzi, uno superiore B, l'altro inferiore A, i quali si uniscono incastrandosi l'uno nell'altro, con interposizione d'un mastice fatto con argilla ed olio di lino cotto. A 15 cent. incirca dal fondo del cilindro, trovasi un falso fondo, o diaframma C, tutto traforato, su cui deve porsi il biossido di manganese in pezzi alquanto grossi. La parte superiore del cilindro è chiusa da un coperchio di piombo, fissato col mezzo di uno strato di luto, e di piccoli strettoi muniti di viti di pressione,

che lo applicano all'orlo del cilindro. Quattro aperture si notano nel medesimo coperchio; una nel centro, nella quale sta fissato col mezzo di una lutatura il tubo E, contiguo al tubo D, che è esso pure di pietra silicea, e che si apre al disotto del falso fondo C. Delle altre aperture, una G, ampia assai, è circondata d'un orlo a doccia e riceve un coperchio, il quale immergesi entro acqua che riempie la doccia, e fa funzione di valvola: per questa apertura, tolto il coperchio, si introduce il biossido di manganese entro il cilindro. Delle altre due aperture, una riceve il tubo F che porta il gas cloro entro l'apparecchio condensatore, l'altra riceve il tubo H piegato a modo di S, e terminato superiormente da un imbuto, pel quale si versa l'acido cloridrico nell'apparecchio. Lo spazio compreso tra il vero ed il falso fondo del cilindro è munito d'un collo orizzontale I, a cui si unisce una chiave, col cui mezzo si dà uscita alla soluzione di cloruro di manganese quando la reazione è compiuta, e più non si svolge cloro. Come operi quest'apparecchio è facile il concepirlo. Introdotto essendo il biossido di manganese finchè ne sia riempiuta quasi mezza la capacità del cilindro, e chiusa l'apertura G col suo coperchio, si versa pel tubo H l'acido cloridrico: resta nella piegatura di questo una colonna di alcuni centimetri di liquido, che osta alla dispersione del cloro. Allora pel tubo F si fa venire il vapore, il quale riscalda l'acido cloridrico, e determina la sua reazione sul biossido di manganese, onde svolgesi il cloro, che pel tubo F si sprigiona. Con un apparecchio alto circa 2 metri, e del diametro di 1 metro incirca, si opera sopra una quantità d'acido cloridrico tra 50 a 60 chilogr. Il vapore vuol essere condotto lentamente in sul principiare della reazione, più forte in sul finire, affinchè l'acido si porti alla bollizione. Ciascuna operazione, che impieghi la quantità d'acido indicata, dura dodici ore incirca; spirato il qual tempo si spilla la soluzione di cloruro di manganese; poi si rinnova l'acido, e si comincia un nuovo estricamento di cloro. Tra un'operazione e l'altra s'introduce biossido di manganese quanto basta perchè questo si trovi sempre in eccesso.

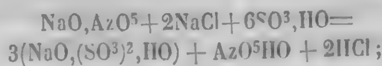
L'apparecchio che abbiamo descritto presenta molti vantaggi: 1° la possibilità di produrre ragguardevoli quantità di cloro; 2° la facilità del rinnovamento del liquido acido, fatta la eliminazione del cloruro di manganese. Un solo inconveniente vi si può scorgere, l'affievolirsi dell'acido cloridrico che si riscalda col mezzo del vapore

acquoso, che in esso acido si condensa in acqua liquida, e ne scema la concentrazione.

§ **1443**. — In parecchie officine inglesi l'apparecchio descritto prende la forma d'una cassa rettangolare A (vedi pag. 345, fig. 341) formata dall'accozzamento di lastre di pietra silicea inalterabile dall' acido cloridrico. Le giunture per le quali le pietre si uniscono sono cementate con un mastice di olio di lino e di solfato di barita. Il fondo superiore è munito di ampia apertura *f* per l'introduzione del biossido di manganese, di un tubo *g* piegato ad S per cui si fa fluire acido cloridrico, e d'un tubo *t t* di grès che esporta il gas cloro. Un falso fondo *abcd* trovasi alla parte inferiore della cassa medesima; lo spazio compreso tra il vero ed il falso fondo può scaldarsi col vapore che si conduce per l'apertura *m*. Il falso fondo non è traforato: sovr'esso trovasi il biossido di manganese in frantumi e l'acido cloridrico. Una chiave serve a spillare il cloruro di manganese.

È facile a comprendersi che la forma di tali apparecchi può variarsi in diverse maniere (1).

§ **1444**. — Un procedimento particolare venne in questi ultimi anni proposto in Inghilterra dal sig. Dunlop, e posto in pratica dal signor Thennant a Glascow, nel quale si prepara cloro senza impiego di biossido di manganese: le materie che vi si adoprano sono nitrato di soda, misto con cloruro di sodio; questi due sali si scompongono contemporaneamente con acido solforico a 60° A, in proporzione tale che la soda tutta si converta in bisolfato. L'operazione si eseguisce entro cilindri di ferraccio internamente intonacati di mattoni d'argilla, inattaccabile dagli acidi. Il prodotto della scomposizione è un miscuglio d'acido nitroso (AzO^3) e di cloro. Perchè ciò avvenga è necessario che il nitrato di soda ed il cloruro di sodio si trovino nella ragione di 1 eq. del primo e 2 eq. del secondo: perciocchè si debbe soddisfare alla seguente equazione:



$$NaO,AzO^5 + 2NaCl + 6SO^3,HO = 3(NaO,(SO^3)^2,HO) + AzO^5HO + 2HCl;$$

(1) Rammentiamo qui, che il cloro spesse volte si prepara col mezzo di un miscuglio di sale marino, biossido di manganese ed acido solforico: le proporzioni essendo convenienti, si otterrà come residuo un miscuglio di solfato di protossido di manganese e solfato di soda. Il liquido che tiene in soluzione i due solfati, saturato con carbonato di calce, fornisce un precipitato di solfato di calce

e quindi a quest'altra



$$AzO^5 + 2HCl = AzO^3 + 2HO + 2Cl.$$

Il miscuglio dei due gas si conduce a lavarsi entro bottiglie a due colli, contenenti acido solforico concentrato, il quale ritiene per intero l'acido nitroso, mentre il cloro lo attraversa, per portarsi negli apparecchi, nei quali si produce l'ipoclorito di calce. Restano pertanto due prodotti: il bisolfato di soda, e l'acido solforico saturo di acido nitroso.

Il bisolfato di soda misto con una quantità equivalente di sale marino si scompone entro un forno speciale per la preparazione dell'acido cloridrico. L'acido solforico nitroso si porta nella camera di piombo, dove s'impiega alla preparazione di nuovo acido solforico (§ 222).

§ 1445. — Il gas cloro preparato in uno dei modi anzi descritti è condotto a reagire coll'idrato di calce. La fig. 339, 4 (p. 339) rappresenta l'apparecchio compiuto che può acconciamente servire a tal uopo. Scorgesi in essa la disposizione delle bottiglie a tre colli, dalle quali si svolge il cloro; esse sono collocate sopra di un focolare *d*, in cui si brucia torba, combustibile che fornisce blando e continuato calore. Ciascuna bottiglia è contenuta in una cassa di ferro piena d'acqua che le serve di bagnomaria. Le bottiglie produttrici comunicano tra di loro per mezzo del tubo *e*: il gas cloro è condotto per via dei tubi *e' e''* entro due bottiglie, nelle quali esso si raffredda, perdendo in parte il vapore acquoso (spesso con acido cloridrico) che lo accompagna; poi pel tubo *e'''* penetra entro l'apparecchio condensatore BC. È questo una cassa larga 1 metro, lunga 4 metri, la quale dev'essere costrutta con materiali che resistano al cloro senza alterarsi. A tal uso servono pietre silicee (*grès*), ed anche mattoni di argille poco calcari e cotti assai perchè abbiano acquistata una grande durezza, i quali poi si cementano con mastice bituminoso. L'estremo della cassa, pel quale il cloro vi entra, è disposto in guisa che se vapore acquoso vi si condensi, venga a raccogliersi in un recipiente *g*, condottovi da un piccol tubo verticale, che, immergendosi nel recipiente suddetto in uno strato liquido di alcuni centimetri, trovisi così reso impervio al

e d'ossido di manganese: la soluzione ritiene solfato di soda che si ricupera colla evaporazione.

gas, che altrimenti per esso si disperderebbe. Il muricciuolo o limita lo spazio in cui può farsi la condensazione del vapore, e lo separa dall'area su cui trovasi la calce idratata. Questa è distesa sul fondo dell'apparecchio condensatore in uno strato non più alto che 15 o 20 centimetri; al caricamento serve l'apertura H, munita di un otturatore che, introdotta la calce, la chiude perfettamente. Sul vôlto della cassa trovasi un tubo di sicurezza *f* comunicante coll' area della cassa stessa, ed il cui estremo libero, diretto in basso, pesca in un vaso contenente acqua, che lo chiude sotto una debole pressione.

Non appena il cloro si svolge, tosto l'assorbimento e la saturazione prendono cominciamento: è indispensabile che l'operazione si conduca con molta lentezza, che cioè il gas cloro non s'introduca con troppa rapidità nella camera condensatrice. Il tempo da impiegarsi per un'operazione eseguita con una camera delle dimensioni indicate, sarà da 18 a 20 ore.

L'assorbimento del gas cloro è cagione che si elevi la temperatura della calce. Già dicemmo a suo tempo che un riscaldamento alquanto notevole determinerebbe la scomposizione dell'ipoclorito e la sua conversione in un misto di cloruro di calcio e clorato di calce. È pertanto necessario, al buon esito dell'operazione, che non mai si avveri un riscaldamento superiore a +90°. L'apparecchio che abbiamo descritto ha appunto questo vantaggio, che l'idrato di calce trovandosi in contatto col suolo, da questo venga costantemente raffreddato, al che giova puranche il trovarsi la calce in un'area grande assai, e non accumulata in massa ragguardevole.

A promuovere l'assorbimento del cloro giova che di quando in quando si smuova la calce, il che si fa col mezzo di rastelli di ferro verniciato, i quali sono muniti ciascuno di lungo manico che si può maneggiare dal di fuori dell'apparecchio condensatore attraverso fori scolpiti nelle pareti del medesimo.

Si conosce essere la saturazione giunta al suo termine al manifestarsi sensibile il gas cloro al tubo *f*, a cui si va di quando in quando accostando un fogliolino di carta di tornasole, la quale si arrossa, poi si scolora tosto che il cloro sovrabbonda. Terminata la saturazione si cessa lo svolgimento del cloro, si apre la porta H, e per essa con un rastello si estrae il prodotto ipoclorito di calce, che senza indugio si chiude entro barili per la vendita. Ciò fatto, si ricarica

l'apparecchio condensatore, si rinnova l'acido cloridrico nelle bottiglie, od in quell'altro apparecchio produttore del cloro di cui siasi fatto uso, e si procede ad una seconda operazione. In queste diverse operazioni accade facilmente che gli operai respirino aria fortemente imbrattata di cloro, e perciò assai nociva. Si consiglia di tenere in pronto latte da beversi tosto che la tosse in essi si produca, od invece del latte una bevanda preparata con diluire uova con zucchero entro acqua. Certamente queste bevande posson giovare a scemare l'irritazione che il cloro cagiona, ma poco è il vantaggio che ne risentono i visceri respiratorii. Giova più efficacemente che gli operai, per quel breve tempo in cui si espongono alle emanazioni di cloro, chiudano la bocca ed il naso con un pannolino umettato con alcool, sostanza la quale prontamente reagisce col cloro, e, con esso scomponendosi, genera composti vaporosi meno nocivi alla respirazione, che non è il cloro.

§ 1446. — L'apparecchio che abbiamo descritto, tuttochè, come dicemmo, sia convenientemente disposto perchè la temperatura della calce che si converte in ipoclorito non si elevi sensibilmente, ha tuttavia un inconveniente nell'essere le bottiglie, dalle quali si svolge il cloro, troppo vicine allo spazio in cui si fa la condensazione. Nelle officine inglesi usasi l'avvertenza di condurre il cloro per un tubo lungo parecchi metri prima che pervenga a saturare la calce. Una bottiglia a due colli è collocata a metà del tubo medesimo; il ramo di questo che parte dall'apparecchio produttore è inclinato per guisa che quanto vi si condensa si riconduca nell'apparecchio medesimo (fig. 341). L'apparecchio condensatore riceve pertanto il gas cloro

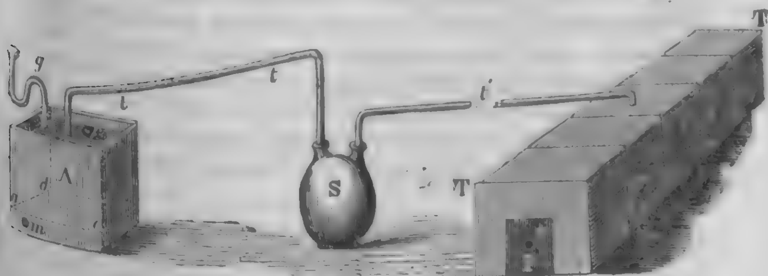


Fig. 341

raffreddato considerevolmente: esso è pure una cassa rettangolare formata di pietre silicee inalterabili, cementate con mastice d'olio di lino e solfato di barita; essa ha 8 o 10 metri di lunghezza, e larghezza ed altezza proporzionate: due porte vi sono stabilite ai due estremi, per le quali si fa il caricamento della calce, e l'estrazione dell'ipoclorito. Il cloro vi si conduce per un'apertura scolpita nel vôlto. Un rastello di ferro è nel mezzo dell'apparecchio unito a due catene, le quali per un foro praticato in ciascuna porta possono trarsi l'una verso un estremo, l'altra verso l'altro dello spazio in cui il cloro si condensa, e trascinar con sè il rastello, il quale così, senza che l'apparecchio si apra, agita e smuove la massa della calce. L'ampiezza della cassa in cui si fa la condensazione, e la sua lontananza dall'apparecchio produttore sono condizioni favorevoli ad una buona fabbricazione. Con tutto ciò anche nelle officine inglesi si osserva essere la stagione invernale assai più propizia alla buona qualità del prodotto, che non sia la stagione temperata e l'estiva.

§ **1447**. — In parecchie fabbriche francesi si usa porre la calce idratata da convertirsi in ipoclorito entro camere, nelle quali si stabiliscono numerosi piani o tavole di legno resinoso (pino) alquanto discosti gli uni dagli altri. La calce vi si stende in istrato sottile. Il cloro vi si fa pervenire dall'alto della camera, perchè come più pesante discenda a lambire la calce ed a successivamente saturarla dall'alto in basso. La figura 342 rappresenta un apparecchio compiuto di questa fatta. Dal vaso A, contenuto entro una cassa di ferro I che le serve di bagno-maria, e scaldata dal focolare F, svolgesi il cloro, che per mezzo del tubo BC è condotto a raffreddarsi in due bottiglie DD comunicanti tra loro pel tubo E, poi per mezzo di G si porta a saturare la calce contenuta nella camera HH. Lo strato di calce che copre i piani che sono disposti in questa, non è più alto di 2 centimetri incirca. Essa si lascia in riposo finchè la sua saturazione è compiuta. Prima di estrarre l'ipoclorito è mestieri aprire la camera e ventilarla, affinchè gli operai non siano molestati dal cloro che ancora vi si contiene. Per una camera si stabiliscono parecchi vasi produttori sopra un medesimo forno.

Nell'apparecchio che abbiamo descritto troppo è vicino lo svolgimento del cloro alla camera condensatrice; quindi il pericolo che il cloro giunga in quest'ultima ancora caldo troppo, talchè il calor suo, unito a quello che la chimica reazione produce nella calce, alteri

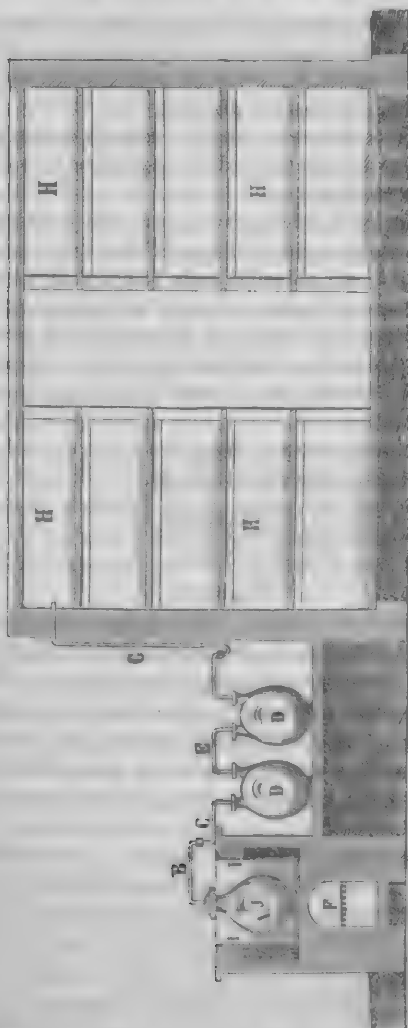


Fig. 342

l'ipoclorito, e ne cagioni il passaggio a clorato di calce e cloruro. Sarebbe facil cosa l'ottenere più compiuto il raffreddamento del gas

ponendo le bottiglie DD entro un bagno d'acqua fredda, che si rinnovasse. Badisi che il legno su cui sta collocata la calce idratata non è corpo buon conduttore, perciò si presta a concentramento del calore nella calce che sopra vi giace (1).

L'ipoclorito di calce vuol essere conservato in barili ben chiusi, difeso dall'umido atmosferico, ed in luogo dove la temperatura non possa elevarsi sensibilmente.

L'ipoclorito di calce diluito con acqua cede a questa i sali suoi solubili (ipoclorito e cloruro); il liquido riesce scolorante quale una soluzione di cloro: già vedemmo come si possa determinare il titolo di questo prodotto col mezzo dei saggi clorometrici (§ 580).

Alcuni consumatori preferiscono all'ipoclorito di calce, preparato coi metodi sopra descritti, una soluzione quale si conseguisce facendo gorgogliare una corrente di gas cloro lavato entro una diluzione di calce (latte di calce).

Un apparecchio qualunque, foggiato a modo di un apparecchio di Wolff, servirà acconciamente a tal uopo.

Alluminio.

§ **1448.** — Nel Volume II abbiamo al § 616 tenuto discorso dell'alluminio, delle sue proprietà e della sua preparazione. Dopo d'allora parecchi fatti relativi a questo metallo si andarono scoprendo, e le osservazioni dei Chimici, che ne fecero studio, resero maggiore l'importanza sua, e più probabili le utili sue applicazioni all'industria, onde crediamo non inutil cosa ritoccare quest'argomento e compierlo.

(1) Scrivendo a vantaggio dei nostri fabbricanti di prodotti chimici, mi credo in dovere di rilevare un fatto che essi stessi non disconoscono, che cioè la fabbricazione dell'ipoclorito di calce, più volte tentata presso di noi, finora non sortì esito troppo favorevole, talchè di questo prodotto si fa di Francia e d'Inghilterra una importazione non piccola nei nostri Stati. Fra le cagioni di poca riuscita credo poter annoverare, 1° la non buona scelta (difficile d'altronde) delle calci, le quali raramente si trovano grasse e non magnesiache; 2° l'imperfetto raffreddamento del cloro, e la troppa vicinanza dell'apparecchio produttore all'apparecchio condensatore. Nel nostro clima si dovrebbe d'altronde limitare la fabbricazione dell'ipoclorito di calce alla stagione invernale.

La preparazione dell'alluminio venne eseguita in parecchi modi:

1° Scomponendo col mezzo di una corrente elettrica il cloruro doppio di sodio e d'alluminio. Questo composto si ottiene ponendo in una cassola di porcellana scaldata a $+200°$ un miscuglio di 2 parti di cloruro d'alluminio anidro ed 1 parte di cloruro di sodio secco e polverizzato. La combinazione si effettua con elevazione spontanea di temperatura, ed il sale si fonde in liquido perfetto. Questo si pone in un crogiuolo di porcellana verniciato, munito di coperchio, attraverso al quale s'introducono nel sale fuso, *a)* una lastrella di platino che si fa comunicare col polo negativo di una pila di parecchi elementi; *b)* un vaso cilindrico di terra porosa che si colloca nel mezzo del crogiuolo; entro questo vaso s'introduce cloruro doppio di sodio e d'alluminio, poi un cilindro di carbone denso, che si fa comunicare col polo positivo della pila. Chiuso il circuito, il cloruro doppio essendo in fusione, la lastra di platino si copre di bottoncini metallici (alluminio), mentre sul carbone si svolge cloro.

Ripetendo l'operazione parecchie volte successive si ottiene una quantità d'alluminio impuro che si fonde in un crogiuolo di porcellana, poi si lava con acqua che esporta cloruro di sodio, e lascia alluminio in polvere, che con fusione successiva si riunisce in una sola massa.

2° Colla riduzione del cloruro d'alluminio per mezzo del sodio. In un cilindro di ferraccio collocato entro un forno opportunamente costrutto, s'introducono navicelle, esse pure di ferraccio, contenenti sodio. Per uno degli estremi di questo tubo si fa pervenire in esso cloruro d'alluminio in vapori. Il tubo di ferraccio dev'essere scaldato moderatamente: il vapore di cloruro d'alluminio vi giunge a temperatura compresa fra $+200°$ e $300°$. La reazione ha luogo prontamente, accompagnata da notevole elevazione spontanea di temperatura. Si scompone cloruro d'alluminio, una parte di questo metallo si riduce nella navicella, con formazione di cloruro di sodio, che unito a cloruro d'alluminio non iscomposto fornisce cloruro doppio. Questo volatilizzandosi, ed insieme al vapore di pretto cloruro di alluminio, va a reagire con sodio contenuto nella navicella che segue, dove ha luogo una seconda reazione, per cui nuovo alluminio si riduce, e così di seguito. La reazione essendo compiuta, si tolgono le navicelle dal tubo, e ad esse altre se ne sostituiscono, nelle quali si ripete l'operazione. Il prodotto, che è un misto di cloruro doppio di sodio e

d'alluminio e d'alluminio ridotto, staccato dalle navicelle si fonde in un crogiuolo di terra o di ferraccio; nella parte inferiore della massa fusa, e poi raffreddata, si rinvengono i globuli d'alluminio.

3° Dalla *criolite*, o fluoruro doppio di sodio e di alluminio. Questo minerale, che abbonda nella Groenlandia, ha la proprietà di scomporsi molto facilmente quando, polverizzato, si fa bollire in mescolanza con latte di calce: formasi fluoruro di calcio, soda caustica ed allumina, che resta essa pure in soluzione. Questo liscivio si presta assai bene alla fabbricazione del sapone, onde il nome che si diede alla criolite di *soda minerale*.

La composizione della criolite si rappresenta dalla formola $3NaFl + Al^2Fl^3$. H. Rose si valse di questo minerale per la preparazione dell'alluminio. Perciò egli l'introdusse in polvere sottile in un crogiuolo di ferro insieme con sodio metallico, nella ragione di 2 parti di criolite e 5 di sodio, disponendo queste due sostanze in istrati alternantisi, e compiendo la carica del crogiuolo con 2 parti di cloruro di potassio. La riduzione si fece da Rose sopra la fiamma di una lampada a gas illuminante alimentata da una corrente d'aria: basta una mezz'ora di riscaldamento perchè la riduzione dell'alluminio sia compiuta. Dopo il raffreddamento del crogiuolo si rinviene un misto di fluoruro di sodio e di cloruro di sodio, nella cui massa solidificata trovansi disseminati globuli d'alluminio: colla soluzione delle materie saline si raccoglie il metallo isolato; si mondano i globetti minori col trattare la massa che li contiene con acido nitrico a freddo. I globuli si riuniscono in un solo colla fusione in un crogiuolo di porcellana, adoperando per fondente il doppio cloruro di alluminio e di sodio. 10 parti di criolite fornirono in esperienze diverse parti 0,8—0,6, 0,4—0,3 d'alluminio. Il metallo si trovò quasi sempre duttile, capace di essere compresso col martello in lamelle sottilissime senza fendersi. Talvolta si ottenne alluminio agro e duro, incapace d'essere lavorato al martello senza fendersi (impuro per unione di alquanto ferro) (1). — Dalla criolite prepararono alluminio il sig. Percy a Londra ed il sig. Deville a Parigi. Quest'ultimo procede nel modo seguente. La criolite è ridotta in polvere sottile, e mescolata colla metà del suo peso di sale marino: si pone questa polvere in un crogiuolo di porcellana in istrati alternanti con sodio tagliato a lamine: si compie la

(1) *Annales de chimie et de physique*. Novembre 1855.

carica con uno strato di criolite pura. Si scalda il crogiuolo rapidamente a fusione perfetta. Giova agitare la massa fusa con un'asticella di terra di pipa. Rotto il crogiuolo, si trova per lo più l'alluminio in globuli alquanto voluminosi, facili a separarsi. Il metallo così preparato contiene per lo più alquanto silicio, che gli comunica un colore azzurrognolo (1).

4° Dal cloruro doppio d'alluminio e di sodio col mezzo del sodio. I signori Deville, Morin e Debray si valgono del seguente miscuglio:

Cloruro doppio di sodio e d'alluminio .	400 gr.
Sale marino	200
Fluoruro di calcio	200
Sodio	da 75 ad 80

Si riempie un crogiuolo alternando strati del miscuglio salino con pezzi di sodio. Il crogiuolo si scalda moderatamente; la reazione incominciata si continua assai viva: cessata questa, si porta la temperatura del crogiuolo a grado corrispondente alla fusione dell'argento. La materia fusa si versa sopra una lastra di pietra calcare: si trova in fondo del crogiuolo buona parte dell'alluminio ridotto in una massa sola, od in globetti uniti ad una scoria, i quali si riuniscono insieme con una seconda fusione. L'addizione del fluoruro di calcio e del sale marino ha per oggetto di produrre una materia salina assai fusibile, in cui l'alluminio riducendosi possa facilmente riunirsi in una massa sola.

I Chimici precitati trovarono semplificarsi e rendersi molto più facile la preparazione dell'alluminio quando nel miscuglio sovr'indicato, a vece di 200 gr. di fluoruro di calcio, si adoprano 200 gr. di fluoruro doppio di sodio e di alluminio (criolite naturale o artificiale). Con tale miscuglio essi ottennero 27 gr. di alluminio, consumando 76 gr. di sodio.

§ 1449. — Le proprietà di cui gode l'alluminio già vennero di volo accennate da noi (§ 616). Rimarchevoli sono la sua leggerezza, la sua bianchezza argentina, la sua sonorità grandissima; la malleabilità e la duttilità, per le quali esso si può laminare come l'argento, e conformarsi in fili esilissimi come si fa coll'argento e col rame. Rimarchevole pure la sua poca ossidabilità, cosicchè non solo esso può fondersi

(1) *Annales de chimie et de physique*. Aprile 1856.

in contatto dell'aria, ma altresì tenersi in seno ad una massa di nitrato di potassa in fusione, ed in via di rapida scomposizione, senza che in esso avvenga fatto veruno di ossidazione. Egualmente degna di osservazione è la sua inalterabilità quando si fonde con solfo, o solfuro di potassio, e quando si fa reagire con acido solfidrico, cogli acidi più gagliardi, solforico, nitrico.

Le proprietà accennate, ed insieme la innocuità dei prodotti ai quali può dar luogo l'alluminio quando venisse ad alterarsi chimicamente, persuadono che questo metallo riceverà numerose applicazioni nell'industria, e si acconcerà a servire all'uomo in molti casi, nei quali egli ricorre all'argento, al rame, allo stagno ecc., purchè il suo prezzo, già relativamente tenue, si riduca ancora a meno, mercè i miglioramenti dei quali sono per fermo ancora capaci i metodi che servono al presente per la sua fabbricazione (1). Alle applicazioni delle quali sarà capace l'alluminio, altre s'aggiungeranno certamente, alle quali si presteranno senza fallo le leghe che esso fa con altri metalli, e che furono già studiate dai signori Percy, Debray et Tissier. L'alluminio infatti si unisce in lega col maggior numero dei metalli; per lo più con vivo svolgimento di luce e di calore. Le leghe riescono ordinariamente omogenee; perciò capaci d'essere lavorate.

L'unione di corpi metallici all'alluminio modifica grandemente le proprietà di questo. Con piccole proporzioni di zinco, stagno, oro ed argento, esso si fa brillante più che non sia naturalmente, conservando la sua malleabilità. Il ferro, il rame, purchè in tenue proporzione, non ne alterano molto le proprietà: il sodio, anche nella proporzione solo di 1 o 2 $^0/_0$, gli comunica la proprietà di scomporre l'acqua alla temperatura ordinaria.

Si unisce benissimo l'alluminio al rame. Le leghe che si ottengono hanno proprietà per le quali certamente esse riceveranno applicazioni. Può l'alluminio ricevere 10 $^0/_0$ del suo peso di rame, senza perdere compiutamente la malleabilità: poca riesce la malleabilità della lega che contenga più di 10 $^0/_0$ di rame. 100 di rame ed 80 di

(1) La leggerezza grande dell'alluminio ha già indotti i fabbricanti di strumenti di precisione ad introdurlo nella costruzione dei pesi decimali (gramma e frazioni di esso), i quali si fanno per lo più di platino o di rame. I pesi d'alluminio si pregiano perchè poco alterabili (meno assai di quelli di rame), e di volume assai grande, e perciò più facili a maneggiarsi.

alluminio danno una lega ancor bianca, molto fragile, simile a quella che si adopera per fare specchi di telescopii. Una lega che contenga 15 d'alluminio e 85 di rame è già alquanto colorata in giallo. La lega di 10 d'alluminio e 90 di rame (bronzo d'alluminio) ha bel colore giallo, ha durezza superiore a quella del bronzo ordinario (da cannoni), ma può lavorarsi facilmente a caldo, simile in ciò al miglior ferro dolce. Essa resiste assai bene, senza alterarsi, all'azione del solfidrato d'ammoniaca. Più brillante della lega accennata riesce quella che si compone di 5 d'alluminio e 95 di rame.

3 parti d'argento e 97 d'alluminio danno una lega di bellissima bianchezza, inalterabile dall'acido solfidrico.

1 parte d'alluminio ed 1 d'argento compongono una lega dura come il bronzo.

Congiungendo 1 parte d'alluminio a 99 parti d'oro, si conseguisce una lega durissima, malleabile tuttavia, ed il cui colore s'assomiglia a quella dell'oro verde (§ 1232). La lega di 10 d'alluminio e 90 d'oro è incolora, cristallina, perciò fragile.

Collo zinco si unisce l'alluminio in proporzioni variabili. Il composto di 97 d'alluminio e 3 di zinco è alquanto più duro dell'alluminio puro; è grandemente malleabile, e dotato di rimarchevole splendore.

5 d'alluminio e 95 di ferro danno una lega che poco si scosta per le sue proprietà dal ferro puro, e che è incapace di ricevere tempra. 7 od 8 di ferro uniti a 93 o 92 di alluminio danno leghe, delle quali la malleabilità e la tenacità non differiscono molto da quelle dell'alluminio puro. Si purifica facilmente l'alluminio contenente ferro, fondendolo con nitrato di potassa.

Secondo le osservazioni del signor Tissier l'alluminio unito ad $^1/_{20}$ del suo peso di ferro o di rame resta privo quasi per intero della sua malleabilità ed incapace d'essere lavorato. $^1/_{10}$ di rame dà all'alluminio una fragilità simile a quella del vetro. Egualmente esso si incrudisce per addizione d'oro e d'argento.

Una lega di 5 d'argento e 100 d'alluminio può lavorarsi come l'alluminio puro, presso cui esso ha il vantaggio d'essere più duro, e prendere miglior pulitura. Effetto analogo si produce dall'addizione di 5 parti d'oro a 100 d'alluminio: la lega è meno dura che la corrispondente d'argento. Il bismuto guasta l'alluminio e lo fa agro,

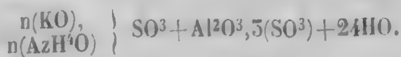
anche alla sola proporzione di $^1/_{1000}$. Parecchi metalli per l'incontro sono mutati in meglio per l'addizione anche di tenui proporzioni di alluminio. Così $^1/_{20}$ di quest'ultimo comunica al rame lo splendore ed il colore dell'oro, e durezza superiore a quella della lega d'oro e rame impiegata nella monetazione: questa lega è pure malleabile. $^1/_{10}$ di alluminio comunica al rame un colore dorato pallido, grande durezza, accompagnata da notevole malleabilità, e attitudine a ricevere una pulitura simile a quella dell'acciaio.

5 parti d'alluminio e 100 di argento forniscono una lega quasi dura come la lega argentifera delle monete ad $^1/_{10}$ di rame.

Dalla esposizione di questi fatti risulta che realmente l'alluminio e le sue leghe posseggono tali proprietà, che pongono fuor di contestazione la loro applicabilità all'industria, la quale tuttavia non potrà avvantaggiarsene che in casi rarissimi, se la produzione dell'alluminio non si fa più economica e speditiva.

ALLUMI.

§ **1450**. — Tenemmo già discorso assai diffuso del solfato d'allumina e dei solfati doppi conosciuti sotto il nome generico di *allumi*, ai §§ 623 e seguenti. Non ritoccheremo l'argomento della composizione di questi sali, sibbene esporremo qui i metodi di fabbricazione coi quali essi si preparano ad uso dell'industria. Direm tosto che le arti impiegano al presente tra gli allumi quello di potassa, e quello d'ammoniaca; che inoltre si fabbrica altresì per le arti il solfato di allumina semplice, prodotto che in alcuni casi si sostituisce all'allume. In commercio trovasi assai spesso un allume, nel quale sono uniti al solfato d'allumina il solfato di potassa ed il solfato d'ammoniaca ad un tempo, ed in proporzioni indeterminate e variabilissime, la cui formola per conseguenza sarebbe



$$\left.\begin{matrix} n(KO), \\ n(AzH^4O) \end{matrix}\right\} SO^3 + Al^2O^3,3(SO^3) + 24HO.$$

La qual cosa non reca meraviglia, attesa l'eguaglianza di forma (isomorfismo) tra i due solfati di potassa e d'ammoniaca.

§ 1451. — L'allume trovasi in alcune regioni naturalmente formato sopra terreni o rocce, le quali, contenenti allumina e potassa, per la posizione loro vanno soggette al contatto di emanazioni vulcaniche. Così si osserva avvenire nell'Alvernia, nella Sicilia (costa settentrionale), presso Napoli nella grotta di allume (al Capo Miseno) ed alla Solfatara. I terreni sui quali si generano le efflorescenze d'allume si raccolgono, si lisciviano: la soluzione si abbandona al riposo perchè facciasi limpida, poi si evapora; se ne separa allume impuro, che si purifica con una seconda cristallizzazione.

È rimarchevole la formazione dell'allume nelle rocce schistose alluminifere che accompagnano il carbone fossile, nelle miniere di questo combustibile le quali, accese per fortuito caso, continuano ad ardere nelle viscere stesse della terra (come, ad esempio, a Saarbruck in Prussia). La produzione dell'allume in tali condizioni di temperatura e di materiali è cosa naturale, dacchè le piriti che accompagnano il litantrace forniscono l'acido solforoso che, in contatto colla roccia alluminifera, si cangia in acido solforico: la roccia stessa contiene inoltre costantemente potassa, che si salifica essa pure, ed a cui, d'altronde, può sostituirsi il protossido di ferro che si genera nella reazione stessa dell'acido solforoso sopra il sesquiossido di ferro della roccia medesima. Questo modo di produzione dell'allume è imitato dall'arte nelle allumiere artificiali, delle quali diremo tra poco.

In parecchi di questi allumi, naturalmente formatisi, trovasi una composizione assai complessa, essendochè una parte della potassa vi è surrogata da soda, od ammoniaca, o magnesia, o protossido di ferro, ed in parecchi, insieme all'allumina, s'incontra sesquiossido di ferro, come si può scorgere dalla seguente tabella: (1)

(1) Che rocce alluminifere in contatto di emanazioni solforiche possano fornire allume di ammoniaca, non sorprende chi pensa che ammoniaca si trova costantemente nell'aria atmosferica, e si condensa dalle rocce porose. Quanto alla soda ed alla potassa, la loro presenza nell'allume naturale è conseguenza della natura delle rocce che forniscono questo sale.

Allume naturale di

COMPONENTI	RIO Shaldana (Ande)	Sud AMERICA (allume di soda)		TSCHERMIG (allume ammoniacale)			POZZUOLI (allume di potassa)	
	THOMSON	THOMSON	GRUNER	PFAFF	LAMPADIUS	STROMEYER	DUFUROY	ALICH
Acido solforico	35,872	37,7	33,682	36,00	38,58	36,065	45,67	48,32
Allumina	14,645	12,4	10,750	12,14	12,34	11,602	3,27	2,20
Soda	2,262	7,5	—	—	—	—	—	0,25
Potassa	—	—	—	—	—	—	5,47	4,04
Ammoniaca	—	—	—	6,58	4,12	3,721	—	—
Silice	0,100	—	—	—	—	—	—	—
Protossido di ferro	—	—	3,619	—	—	—	28,69	11,60
Sesquiossido di ferro	0,500	—	—	0,20	—	0,115	—	17,65
Sabbia	—	—	—	—	—	—	0,46	—
Acqua	46,375	42,4	51,000	45,00	44,96	48,390	15,77	15,94

L'allume che la natura minerale offre spontaneamente formato, non basterebbe certamente ai bisogni dell'attuale industria. Perciò la necessità di fabbricare artificialmente questo prodotto. Varii sono i procedimenti che si seguono, secondo la varietà delle materie prime, delle quali a tale uso si può disporre. Descriveremo brevemente questi procedimenti.

§ 1452. — **Fabbricazione dell'allume coll'allumite, o pietra di allume.** — Al § 630 già abbiamo descritte le proprietà dell'*allumite*, o *pietra d'allume*, la quale può considerarsi siccome un allume in cui 1 eq. di solfato di potassa è combinato con 3 eq. di solfato di allumina (1) basico.

La pietra d'allume, sottoposta a semplice lisciviazione, non fornisce sensibile proporzione di materia solubile. È mestieri assoggettarla ad una moderata torrefazione, operazione per la quale questo minerale si sdoppia in certo modo in allumina, e solfato doppio d'allumina e potassa, che colla lisciviazione si esporta.

La torrefazione si eseguisce ben sovente ammucchiando la pietra di allume ridotta in pezzi, con combustibile, il quale acceso, e consumandosi, produce il calore necessario alla scomposizione della pietra (Civitavecchia). Tal altra si effettua entro forni simili a quello che è rappresentato alla figura 338, e che già descrivemmo come acconcio alla cottura del gesso (§ 1432). La calcinazione deve farsi a temperatura moderata assai, perciocchè l'unico scopo che con essa si cerca di conseguire è la disidratazione dell'allumina. Il calore deve portarsi solo al rosso nascente: il rosso vivo scomporrebbe l'allume, e ne discaccerebbe l'acido solforico, convertito in acido solforoso ed ossigeno. A moderare l'andamento della cottura, si esplorano i prodotti volatili che escono dalle aperture JJ, e quando

(1) Secondo l'analisi di Cordier la composizione dell'allumite si esprimerebbe dalla formola



$$2(KO,SO^3+Al^2O^3,3(SO^3))+5(Al^2O^3,3HO).$$

Le analisi di Rammelsberg condurrebbero alla formola



$$KO,SO^3+Al^2O^3,3(SO^3)+3(Al^2O^3,3HO).$$

L'allumite cristallizzata diede a Gmelin una composizione che si accorderebbe esattamente colla formola



$$KO,SO^3+3(Al^2O^3,SO^3)+8HO.$$

in essi si riconosce la presenza dell'acido solforoso, chiudonsi le predette aperture, e si lascia che il forno si raffreddi.

Qualunque dei due metodi di calcinazione siasi seguito, si raccoglie la materia calcinata in 2 o 3 mesi di continuato lavoro, e si raduna in mucchi, o s'introduce in cisterne rivestite di muratura, poi si bagna con acqua. La materia così trattata si converte ben presto in una molle poltiglia, la quale si liscivia quindi con acqua. La soluzione così preparata si evapora a dolce calore, poi si versa entro vasi cristallizzatori di legno, nei quali l'allume si depone in cristalli. L'allume così preparato (conosciuto in commercio sotto il nome di *allume di Roma*) ha una tinta rossastra, che in generale piace ai consumatori, e che dipende da mescolanza di alquanto ossido di ferro, che potrebbe togliersi facilmente con ridissoluzione dei cristalli e filtrazione del liquido.

La maniera colla quale si forma e si lavora questa sorta di allume spiega come esso si presenti con forme che si riferiscono all'ottaedro ed al cubo: la soluzione infatti d'allume ottaedrico, restando per lungo tempo in contatto con allumina in eccedenza, si converte, in parte almeno, in soluzione di allume cubico (§ 630). Questa ragione spiega la preferenza che ancora al presente parecchi tintori danno all'allume di Roma, perciocchè, misto quale è di allume cubico (basico), è più ricco in allumina che non è l'allume comune ottaedrico.

§ 1453. — **Fabbricazione dell'allume col mezzo degli schisti alluminiferi, e della terra di allume.** — Sono gli schisti alluminiferi una specie di argilla schistosa, compenetrata da bisolfuro di ferro (pirite), e da materia bituminosa. Parecchie sono le regioni nelle quali si incontra questa roccia speciale, così la penisola di Scandinavia, la Boemia, l'Harz, la Baviera, le montagne del basso Reno, l'Inghilterra (a Witby), la Scozia (Hurlet e Campsie) presso Glascow.

Poco diversa dallo schisto alluminifero è la *terra d'allume*; ha tuttavia aspetto più terroso, è tenera, facile a disfarsi, ricca di materie carbonose, dalle quali essa prende colore nerastro. Appartiene essa a formazione più recente di quella dello schisto alluminifero. Trovansi terre di allume a Freienvald presso l'Oder (Postdam), a Muskau, a Gleissen presso Francoforte, a Kreuzkirch presso Neuwied (Coblenz), in Francia nella Picardia ecc. La *terra d'allume* è, come lo

schisto alluminifero, costituita essenzialmente da silicato d'allumina, nella cui massa sta disseminata la pirite di ferro.

Ambidue i sovraddescritti naturali prodotti servono alla preparazione dell'allume.

Diamo qui un quadro della composizione di parecchi schisti alluminiferi, i quali sono impiegati nella fabbricazione di cui discorriamo (1).

(1) Nel nostro paese (Piemonte), per quanto io mi sappia, non s'incontrano nè schisti bituminosi alluminiferi, nè terre d'allume propriamente dette. Terre contenenti silicati di allumina e piriti di ferro, che passano a solfato di ferro per azione continuata dell'aria, ebbi occasione di esaminarne. Esse fornivano, per spontanea ossidazione, molto vetriolo di ferro, ma tracce appena di solfato di allumina. Se vogliamo preparare allumi, ci è forza ricorrere al trattamento delle terre alluminifere (silicati di allumina), delle quali, senza esserne ricchissimi, pure non difettiamo. Egli è con questi materiali che per alcuni anni si fabbricarono presso di noi allumi, i quali erano a ragione pregiati per bellezza e purezza. Le terre che si destinavano a tale uso provenivano da Castellamonte; esse non contenevano che pochissimo sesquiossido di ferro, l'allume che se ne fabbricava era a base di potassa. Il caro prezzo delle potasse fu cagione che si cessasse questo genere di produzione. Del modo di preparare l'allume colle terre argillose diremo tra poco.

Componenti	1	2	3	4	5	6	7	8
Silice	48,6	59,4	64,34	79,17	60,05	62,83	64,57	67,50
Allumina	25,5	17,4	23,90	10,42	14,91	17,11	17,30	15,89
Sesquiossido di ferro	11,3	11,6	9,70	6,27	8,94	8,23	7,46	5,85
Sesquiossido di manganese . .	0,5	—	—	—	—	—	—	0,08
Calce	—	2,1	—	—	2,08	0,85	1,16	2,24
Magnesia	1,6	2,2	—	—	4,22	1,90	2,60	3,67
Potassa	4,7	—	—	—	3,87	4,17	1,99	1,23
Soda	—	—	—	—	—	—	—	2,11
Stronziana	—	—	—	—	—	—	—	0,30
Ossido di rame	—	—	—	—	0,28	0,27	0,30	—
Fluoruro di calcio	—	—	—	—	—	—	—	1,13
Acido fosforico	—	—	—	—	—	—	—	
Solfo	0,1	—	—	—	—	—	—	—
Carbone	0,5	—	—	—	—	—	—	—
Acido carbonico	—	—	—	—				
Acqua	7,6	6,4	2,22	2,78	5,67	4,66	4,62	—
Perdita	1,8	0,9	—	1,36	—	—	—	—
	100,0	100,0	100,16	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

N° 1. Schisto di origine non conosciuta, analisi di d'Aubuisson.

N° 2. Schisto proveniente da Dunmeniss nel Devonshire, analisi di Stokes.

N° 3. Schisto proveniente da Gaggenau ducato di Baden, analisi di Holzmann.

N° 4. Schisto proveniente da Niedesselten ducato di Nassau, analisi di Wimph.

N° 5. Schisto di Goslar nell'Harz, analisi di Frick.

N° 6. Schisto proveniente da Breundorff presso Coblentz, analizzato da Frick.

N° 7. Schisto proveniente da Lehsten nel Thüringerwald, analizzato da Frick.

N° 8. Schisto proveniente da Praga, analizzato da Plerschl.

Alle precedenti cifre che già servir possono di norma per conoscere la natura degli schisti alluminiferi, aggiungiamo ancora le seguenti che si riferiscono a due miniere di molta importanza, la prima di Whitby nel Jorkshire, la seconda di Campsie presso Glascow. Ambedue sono in escavazione, e servono alla fabbricazione dell'allume (1).

Schisto alluminifero di Whitby.

Componenti	strato superiore	strato inferiore
Solfuro di ferro	4,20	8,50
Silice	52,25	51,16
Protossido di ferro	8,49	6,11
Allumina	18,75	18,30
Calce	1,25	2,15
Magnesia	0,91	0,90
Sesquiossido di manganese	tracce	tracce
Acido solforico	1,57	2,50
Potassa	0,13	tracce
Soda	0,20	tracce
Cloro	tracce	tracce
Carbone	4,97	8,29
Acqua	2,68	2,00
Perdita	4,60	8,09
	100,00	100,00

(1) All'Esposizione Universale di Londra nel 1851 figuravano, tra i prodotti chimici, ottimi allumi provenienti da queste miniere.

Schisto alluminifero di Campsie.

Componenti	strato superiore	strato superiore	strato inferiore
Solfo	22,56	23,44	9,63
Ferro	18,16	15,04	
Silice	15,40	15,40	0,47
Protossido di ferro . .	—	—	2,18
Allumina	11,35	11,64	18,91
Calce	1,40	2,22	0,40
Magnesia	0,50	0,32	2,17
Sesquiossido di manganese	0,15	—	0,55
Acido solforico	—	—	0,05
Potassa	0,90	—	1,26
Soda	—	—	0,21
Cloro	—	—	—
Carbone . . carbonio e perdita	29,78	carbone 28,80	—
Acqua	—	—	8,54
Perdita	—	3,13	0,59
	100,00	99,99	100,00

Alle analisi degli schisti alluminiferi facciam seguire quelle delle *terre d'allume*, delle quali una è dovuta a Klaproth, l'altra a Bergmann.

	Terra di Freienvald	Terra di Pützberg
Allumina	16,00	10,80
Silice	40,00	45,30
Magnesia	0,25	—
Solfo	2,85	3,94
Carbone	19,65	5,95
Protossido di ferro	6,40	5,50
Sesquiossido di manganese . . .	—	0,60
Solfato di protossido di ferro . .	1,80	5,73
» d'allumina	—	1,20
» di calce	1,50	1,71
» di potassa	1,50	1,75
Cloruro di potassio	0,50	0,35
Acido solforico	—	0,47
Acqua	10,75	16,50
	101,20	99,80

§ 1454. — Quando i minerali alluminiferi menzionati si abbandonano a sè in contatto con l'aria atmosferica, essi si coprono di efflorescenze saline in piccoli cristalli aghiformi brillanti, i quali per la loro disposizione imitano le barbe d'una penna, a cui perciò si diede il nome di *allume di piuma* (*alun de plume, feder alaun* dei Tedeschi). Ciò si osserva specialmente in alcuni schisti alluminiferi, i quali, formati di strati sottilissimi di silicato d'allumina, con interposizione di piriti di ferro, pel lungo contatto coll'aria umida si sfaldano in tante minute foglioline, tra le quali si osserva formato l'allume. Tra gli schisti che in tal modo si comportano debbonsi rammentare specialmente quelli di Hurlet e Campsie in Inghilterra.

La formazione del solfato d'allumina e dell'allume negli schisti alluminiferi e nella terra d'allume si spiega facilmente, dacchè in ambedue queste sostanze si contiene bisolfuro di ferro: corpo il quale è capace di ossidarsi spontaneamente in contatto dell'aria, e convertirsi in solfato di protossido di ferro. Avvertasi che il bisolfuro di ferro, ossidandosi compiutamente, deve fornire, per ogni suo equivalente, 2 eq. d'acido solforico ($FeS^2+7O=FeO,SO^3+SO^3$). Ora il secondo equivalente d'acido solforico, che trovasi libero, incontrando l'allumina in condizione favorevole (divisione, porosità) vi si combina, siccome si combina pure colle altre basi, potassa, soda, magnesia ecc. Queste reazioni sono favorite dall'influenza dell'umido atmosferico, con cui si combina il sale a misura che si forma.

L'ossidazione procede assai facile allorquando la materia alluminifera è facilmente permeabile all'aria.

Diamo qui l'analisi di parecchi allumi provenienti dalla menzionata alterazione di schisti o di terre d'allume.

Allumi.

Componenti	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Acido solforico	36,400	40,31	35,82	34,90	37,580	35,710	35,872	40,425	34,40	30,90	35,600	28,635
Allumina	16,000	14,98	15,57	16,15	14,867	12,778	14,645	10,482	8,80	5,20	7,127	2,850
Sesquiossido di ferro . .	—	—	—	—	—	—	0,500	8,530	—	—	—	—
Protossido di ferro . . .	10,004	—	—	—	2,463	0,667	—	—	12,00	20,70	13,560	19,935
Protossido di manganese	—	—	—	—	—	1,018	—	—	—	—	—	—
Potassa	—	0,26	tracce	—	0,215	0,324	—	1,172	—	—	—	—
Soda	—	1,15	—	—	0,149	—	2,262	—	—	—	—	—
Calce	0,002	—	tracce	—	—	0,640	—	—	—	—	—	—
Magnesia	0,004	0,85	—	—	—	0,273	—	—	0,80	—	—	—
Acido cloridrico	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Silice	—	1,15	—	—	—	—	0,100	—	—	—	—	—
Acqua	46,600	40,94	48,61	48,95	45,164	47,022	46,375	36,245	44,00	43,20	43,713	48,580
Perdita	0,990	—	—	—	—	—	0,246	0,096	—	—	—	—
	110,000	100,00	100,00	100,00	100,238	100,000	100,000	100,000	100,00	100,00	100,000	100,000

N° **1**. Sale proveniente da Saldanha nella Colombia, analisi di Boussingault.

N° **2**. Sale proveniente da Pyromeni nell'isola Milo, analisi di Hartwell.

N° **3** e **4**. Sale proveniente da Kolosorak in Boemia: il n° **3** analizzato da Rose, il n° **4** da Rammelsberg.

N° **5**. Sale proveniente da Friersdorff presso Bonn, analisi di Rammelsberg.

N° **6**. Sale di Potschäppel presso Dresda, analisi di H. Rose.

N° **7** Sale delle Ande, analizzato da Thomson.

N° **8**. Sale di Campsie (Inghilterra), analizzato da Thomson.

N° **9**. Sale di Hurlet e Campsie, analizzato da Berthier.

N° **10**. Il sale precedente analizzato da Philipps.

N° **11** e **12**. Il medesimo sale analizzato da Thomson.

Dalle surriferite analisi (1) si deduce, che l'allume così spontaneamente formato consiste per lo più in solfato d'allumina, spesso mescolato con solfato di protossido di ferro, a cui vanno uniti talvolta i solfati di altre basi, quali sono la potassa, la soda, la calce, la magnesia.

§ **1455**. — Le terre d'allume più dense e meno penetrabili e gli schisti alluminiferi più compatti mostrano più lenta la metamorfosi suddescritta: è necessario facilitarla col mezzo dell'abbrustolamento. Questa operazione, mentre accelera la ossidazione della pirite, concorre puranche al disgregamento della roccia alluminifera; la massa torrefatta immollata con acqua fornisce, specialmente dopo scorso qualche intervallo di tempo, soluzione più o meno ricca di solfato di allumina. Si comprende pertanto la ragione dei procedimenti che stiamo per descrivere, coi quali si fabbrica l'allume là dove si trovano o schisti alluminiferi, o terre d'allume.

§ **1456**. — Le terre o gli schisti alluminiferi contengono spesse volte una bastevole proporzione di materie bituminose, perchè si comportino quali corpi di per se stessi combustibili. In tal caso basta farne mucchi, sotto i quali si ponga alquanto legno a cui si dia fuoco, perchè la combustione invada la massa alluminifera, e per essa a poco a poco si propaghi. Se poi la proporzione della materia bitumi-

(1) Vedi Sherid. Muspratt, *Chemie in auvendung auf künste und gewerbe etc.* Bearbeitet von F. Stohmann und Th. Gerding. Braunschweig 1854.

nosa fosse troppo scarsa, tornerà necessario il far mescolanza della materia alluminifera con carbone o con legno minuto, e fatti i mucchi accenderli, come nel caso precedente (1). I mucchi si stabiliscono sopra un terreno, per quanto è possibile, impermeabile, talvolta sotto tettoie, per lo più all'aria aperta. Si comincia pertanto dal costruire una specie di cammino orizzontale con mattoni disposti a guisa di canale, in modo tuttavia che tra essi rimangano spiragli, per i quali l'aria e la fiamma possano facilmente farsi strada : si riempie il canale con carbone e con legno, a cui si appicca il fuoco, e quindi sul canale stesso si ammucchia la materia da calcinarsi, mista con combustibile se ciò torna necessario. A poco a poco la combustione si propaga per tutta la materia accumulata, e procede lentamente: a questo punto si fa sull'esterna superficie dei mucchi uno strato, od intonaco, di materie già lavorate in operazioni precedenti, e già lisciviate ; la qual pratica ha per oggetto di moderare l'andamento della combustione, di impedire che si volatilizzi una parte dello solfo, e di proteggere i mucchi vuoi dai venti troppo violenti, vuoi dalla pioggia, quand'essi siano stabiliti all'aria libera. La durata dell'abbrustolamento è varia secondo il volume dei mucchi, e secondo che la stagione corre più o meno propizia. Essa oscilla tra 3 e 12 mesi (2).

Le dimensioni dei mucchi variano secondo le officine. Nella fabbrica di allume di Hurlet e Campsie, presso Glascow, si fanno mucchi i quali contengono circa 26,000 tonnellate di minerale per ciascuno. La lunghezza loro è tra 40 e 60 metri ; la larghezza alla base è di 6 a 7 metri ; la loro altezza di 5 metri incirca.

In alcune officine si fanno mucchi, la cui altezza ascende fino a 24 e 30 metri (3). Riesce meno facile il regolare andamento della torre-

(1) Così si pratica a Buxvillers presso Strasburgo, dove è stabilita l'officina del signor Schattemann; quivi si scava una vena di schisto alluminifero alternato con carbon fossile, e ricco di piriti. I mucchi si fanno collo schisto da cui si separarono i massi più puri e più ricchi di combustibile, i quali servono a riscaldamento di caldaie evaporatrici. Resta collo schisto una ragguardevole proporzione di frantumi di carbone, mercè cui i mucchi, dacchè sono accesi, ardono di continuo.

(2) Talvolta si costruiscono mucchi di piccola mole, alti cioè da 1 metro a 1,50: in tal caso la torrefazione può essere compiuta in alcuni giorni (8 a 10).

(3) Nell'officina di Withy in Inghilterra. Il signor Spence nella sua officina di Manchester costruisce i mucchi, facendo dapprima un canale con mattoni, riem-

fazione allorchè tanta materia trovasi accumulata, specialmente se ricca di sostanza carbonosa combustibile; ond'è che si corre pericolo di perdere una parte del prodotto, che durante la torrefazione si scompone. Di più può accadere che una parte della materia terrosa, portata a temperatura troppo elevata, si addensi, e soffra un principio di scorificazione, pel quale essa poi riesca perduta siccome non più capace d'essere compenetrata dall'acqua, ed impoverita di prodotti solubili. Nei climi piovosi conviene compiere i mucchi con un culmine acuto di materie già lisciviate, le quali mentre proteggono i mucchi dalla pioggia, servono a moderare l'andamento della combustione. Ad ogni modo giova stabilire sul suolo canali, o rigagnoli, i quali correndo intorno ai mucchi raccolgano l'acqua che in tempo piovoso lava le materie che sono in via di torrefazione, e la conducano entro un serbatoio. La figura 345 (pag. 368) rappresenta l'insieme di un'officina in cui si scorgono i mucchi in via di costruzione o già compiuti, ed i serbatoi destinati a raccogliere le acque che li dilavano durante la pioggia.

§ 1457. — La torrefazione si compie da sè quando tutta è consumata la materia combustibile: i mucchi a questo segno spontaneamente si raffreddano. La materia calcinata vuol essere ora lisciviata. È in generale pratica non utile il lisciviare le materie alluminifere tosto dopo la calcinazione: le acque di lisciviazione trovansi in tal caso ricche di solfato di sesquiossido di ferro, povere di solfato d'allumina. Se per l'incontro si abbandonano le materie da lisciviarsi per qualche tempo in contatto con acqua, trovasi questa fatta ricca di solfato d'allumina, e di solfato di protossido di ferro. È cosa conveniente lasciare la materia calcinata entro fosse in contatto con acqua. Inoltre giova che alla lisciviazione di materie alluminifere si adoprino le acque madri di operazioni precedenti, le quali contengono abbondante solfato di sesquiossido di ferro. Giova finalmente, e questa è pure avvertenza conosciuta dai fabbricanti, l'evitare l'impiego di schisti o materie alluminifere ricche di calce, giacchè questa base s'impadronisce dell'acido solforico, togliendolo al solfato di ferro ed al solfato di allumina.

La lisciviazione delle materie calcinate può farsi in diverse guise;

piendo quello con carbone acceso e piccoli pezzi di schisto, quanto più si può ricco di bitume; sovra questi già accesi egli pone schisto meno bituminoso.

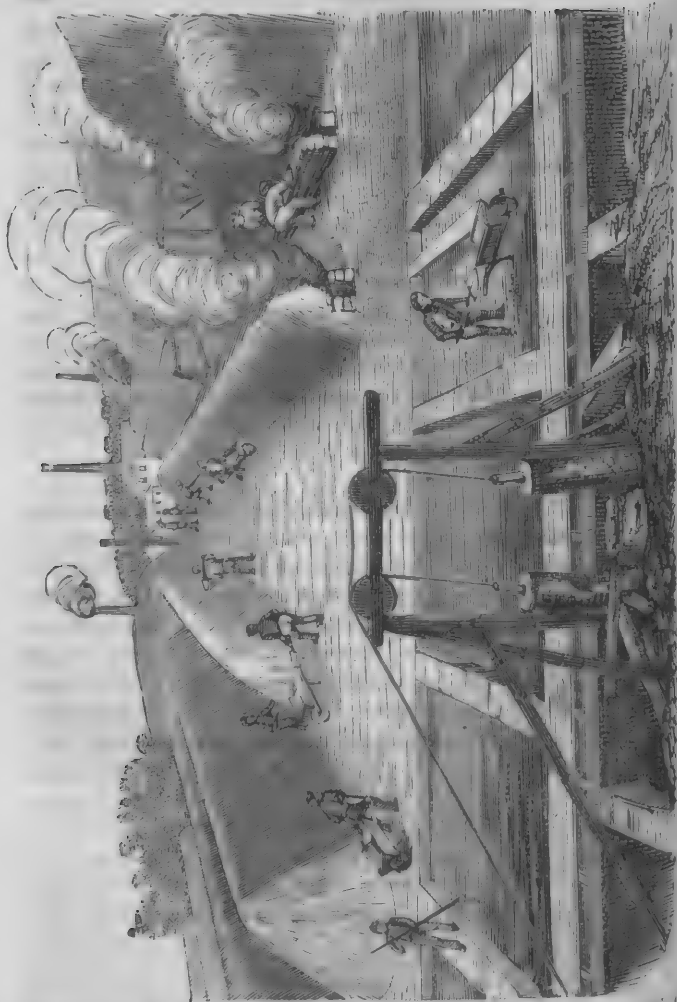


Fig. 2[illegible]

sempre tuttavia sarà giovevole che s'impieghi la minor quantità di acqua possibile, perchè le soluzioni non esigano consumazione troppo ragguardevole di combustibile per essere evaporate.

Si adoprano per questa operazione casse o quadrate o rettangolari di legno intonacate di piombo, od anche di pietra, le quali ora si stabiliscono sul medesimo piano, ora su piani diversi, ed in ordini che gli uni agli altri sovrastino. Con quest'ultima disposizione riesce facile il praticare una lisciviazione metodica. Quando quest'ultima disposizione si abbracci, si disporranno le casse di lisciviazione in guisa che l'ordine loro più basso stia sopra gli orli di una vasca, da cui il liscivio che fosse troppo debole possa col mezzo di pompe riportarsi entro casse ripiene di materia ancor vergine, e per esse saturarsi di sali (1).

L'acqua di lisciviazione è fortemente assorbita dalle materie non ancora lisciviate: essa vi si lascia da 6 a 12 ore, poi si spilla, e si fa passare in un secondo vaso, dove si lascia ancora per egual tempo ecc. Le materie lisciviate tre volte successive sono esaurite, e le acque di lavatura che si raccolgono dalla terza lisciviazione sono debolissime, e s'impiegano come acqua pura a nuove operazioni.

Nell'officina di Hurlet e Campsie la materia torrefatta si pone in cisterne di pietra munite di falso fondo, su cui se ne fa un letto di 27 a 30 centimetri; si fa quindi venire nelle cisterne acqua pura o liscivii deboli provenienti da precedenti operazioni, in quantità tale, che la materia da lisciviarsi ne sia coperta, e vi si lascia durante una notte. All'indomani si spilla la soluzione, la quale ha una densità =1,100. Questa si conduce in un recipiente dove si lascia in riposo perchè si faccia limpida. La materia lisciviata si lava una seconda volta, ed una terza con liscivii deboli o con acqua: i liquidi poco densi che si ricavano si destinano a lisciviazione di materie ancor vergini. Il residuo terroso delle lisciviazioni o si getta come inutile,

(1) Nella costruzione delle trombe destinate a trasportare le soluzioni di solfato d'allumina contenente solfato di ferro, specialmente di sesquiossido, è avvertenza indispensabile l'evitare l'impiego di ordigni metallici, specialmente di ferro, i quali riuscirebbero prontamente intaccati e corrosi. Le trombe summenzionate si costruiscono in legno con animelle di cuoio. Lo stantufo è un'asta di legno al cui estremo inferiore sta unito un cono di cuoio, colla base in alto e l'apice in basso, legato all'asta. Il cono è costrutto in modo che discendendo nel corpo di tromba si ristringe e si avvizzisce: salendo poi si dilata, e chiude esattamente il corpo di tromba, a cagione del peso della colonna liquida che esso solleva.

o si adopera a costruire nuovi mucchi mescolato con schisto da calcinarsi (1).

In alcune officine la lisciviazione si fa in tini o vasche, munite di falso fondo che si appoggia sopra un letto di paglia e di fasci di ramicelli d'arbusti. Sul falso fondo si pone la materia da lisciviarsi, e l'acqua a tal uopo bisognevole. La soluzione si spilla limpida, perciocchè la paglia ed i ramicelli fanno quivi l'ufficio di filtro.

Le soluzioni si giudicano bastantemente ricche quando pervennero ad un grado determinato di densità, la quale per alcuni è =1,100, per altri 1,110—1,159 ecc. Si determina la concentrazione dei liscivii vuoi coll'areometro di Beaumé, vuoi col mezzo della pesata di una piccola bottiglia di capacità e di peso conosciuto (§ 115), e piena di liscivio.

Col medesimo procedimento si lisciviano gli schisti alluminiferi, i quali di per sè, esposti all'aria, forniscono l'*allume di piuma*.

Alcuni concentrano le soluzioni deboli di allume nel modo stesso che si usa nelle saline (§ 1268), cioè conducendole in edifizii di graduazione, o mucchi di rami di piante spinose, sulle quali esse si sparpagliano e spontaneamente si evaporano. I rami si coprono d'una incrostazione di solfato di calce e di solfato basico di sesquiossido di ferro, proveniente dall'ossidazione del solfato di protossido.

§ **1458**. — Le soluzioni alluminifere bastantemente dense (liscivio greggio, *Rohlauge* dei Tedeschi) vogliono essere concentrate per evaporazione. Questa operazione si fa per lo più in caldaie di ferro, nelle quali le soluzioni esposte al contatto dell'aria assorbendo ossi-

(1) Il residuo degli schisti alluminiferi di Campsie, abbrustoliti e lisciviati, ha la seguente composizione:

Silice	38,40
Allumina	12,70
Sesquiossido di ferro	20,80
Sesquiossido di manganese	tracce
Calce	2,07
Magnesia	2,00
Potassa	1,00
Acido solforico	10,76
Acqua	12,27
	100,00

geno, perdono una gran parte del loro solfato di protossido di ferro, cangiato in solfato di sesquiossido basico (1). In alcune officine usasi gettare nelle caldaie, nelle quali si effettua la concentrazione, frantumi di ferro, i quali reagendo col solfato di sesquiossido di ferro e coll'acqua, riducono in parte il solfato di sesquiossido in solfato di protossido di ferro. Il ferro metallico soffre reazione anche dal solfato d'allumina, il quale in parte si cangia in solfato basico, che insieme col sesquiossido di ferro si precipita in sensibile proporzione. Continuando la concentrazione si giunge a tal segno in cui il solfato di protossido di ferro si separa in cristalli. Resta nella soluzione la massima parte del solfato d'allumina. Quando i liscivi ricchi di solfato di protossido di ferro giunsero ad avere una densità =1,3815, il solfato succennato spontaneamente cristallizza.

Le acque madri, dalle quali si separò il solfato di protossido di ferro, debbono ora disporsi ad essere lavorate per la produzione dell'allume (2). Perciò è mestieri concentrarle ancora colla evaporazione. Questa si praticò in caldaie di ferro laminato, o di ferraccio; il che tuttavia ha l'inconveniente d'imbrattare le soluzioni di solfato di protossido di ferro: le caldaie si corrodono. Servono male le caldaie di piombo sostenute da lastre di ferro, le quali vanno soggette a guastarsi, quando sul loro fondo si formi un abbondante sedimento di materie insolubili, per le quali la dispersione del calore nella massa liquida si faccia difficile; nel qual caso esse corrono pericolo di fondersi.

Meglio assai serve allo scopo la disposizione che è indicata nella fig. 344 (p. 372), la quale rappresenta lo spaccato d'un apparecchio, o forno evaporatore. Scorgesi in questa figura, che l'evaporazione si fa in due caldaie SS o bacini costrutti in muratura, delle quali l'una sovrasta all'altra, per guisa che il liquido contenuto nella prima può facilmente, col mezzo del tubo *l*, farsi fluire per *n* nella seconda. Le due caldaie sono coperte da un vôlto assai basso: lo spazio compreso tra

(1) Questo prodotto che si raccoglie dalle caldaie non si getta quale sostanza inutile: esso si sottopone ad opportuna calcinazione, e si converte in ocra rossa (rosso inglese, o *colcotar*), che si pone in commercio come colore minerale.

(2) Queste soluzioni contengono per lo più una sensibile proporzione d'allume già formato; il solfato di potassa è fornito dagli schisti medesimi, o dalla terra di allume. L'ammoniaca vi si trova talvolta, proveniente dalla materia combustibile delle sostanze calcinate.



Fig. 344

il vòlto ed il pelo del liquido, serve di cammino per la fiamma proveniente dal focolare e munito di graticola, su cui arde il combustibile. Il cammino C, collocato all'estremo opposto dell'apparecchio, lancia

nell'atmosfera i prodotti della combustione, ed il vapore d'acqua proveniente dalla concentrazione delle soluzioni: *rr* sono vasi nei quali si pone la soluzione da evaporarsi, la quale col mezzo dei galletti *pp* si fa fluire per le aperture *nn* nelle vasche SS; *aa* sono aperture alquanto ampie che si tengono chiuse durante il lavoro, e servono a mondare le vasche; il tubo *h*, di cui è provveduta la vasca inferiore, serve a spillarne la soluzione quando è giunta a conveniente concentrazione, e condurla in un canale *i*, da cui essa è portata in altra parte dell'officina. Le due vasche SS hanno ciascuna 20 metri in lunghezza, 5 metri di larghezza, e metri 1.30 all'incirca di profondità; in 24 ore vi si evaporano da 21 a 25 metri cubici di liquido (1).

L'evaporazione si continua in tal maniera finchè il liquido possegga una densità =1,4082: a tal punto lo si lascia nelle caldaie, affinchè vi si depongano solfato basico di sesquiossido di ferro, e solfato di calce.

§ **1459**. — La soluzione di solfato d'allumina così preparata vuol essere mescolata con solfato di potassa, ovvero con solfato d'ammoniaca in proporzione conveniente, perchè tutta l'allumina si converta in allume di potassa o d'ammoniaca. Questa operazione si eseguisce entro vasche o cisterne costrutte con pietre, ed impermeabili, disposte in prossimità delle caldaie evaporatrici, dalle quali si spilla la soluzione resa limpida col riposo.

La figura 545 rappresenta un certo numero di vasche, delle quali le une servono alla precipitazione dell'allume, le altre alla ridissoluzione del precipitato e ad una prima cristallizzazione. Per convenientemente procedere nell'addizione del sale di potassa o d'ammoniaca, conviene che si determini dapprima la ricchezza della soluzione in solfato d'allumina. Perciò se ne prende una misura, e si cerca quanto d'una soluzione concentrata e di tenore conosciuto di un sale di potassa o d'ammoniaca si richiegga per precipitare tutta l'allumina in allume.

Adopransi nell'operazione di precipitazione, vuoi il solfato di potassa neutro, vuoi il bisolfato di potassa (che si ottiene nella fabbricazione dell'acido nitrico col nitrato di potassa, o dell'acido cloridrico col cloruro di potassio). Adoprasi pure il cloruro di potassio. Conveniente sovra ogni altro sale sarebbe il solfato neutro di potassa.

(1) SHERID. MUSPRATT, opera citata.

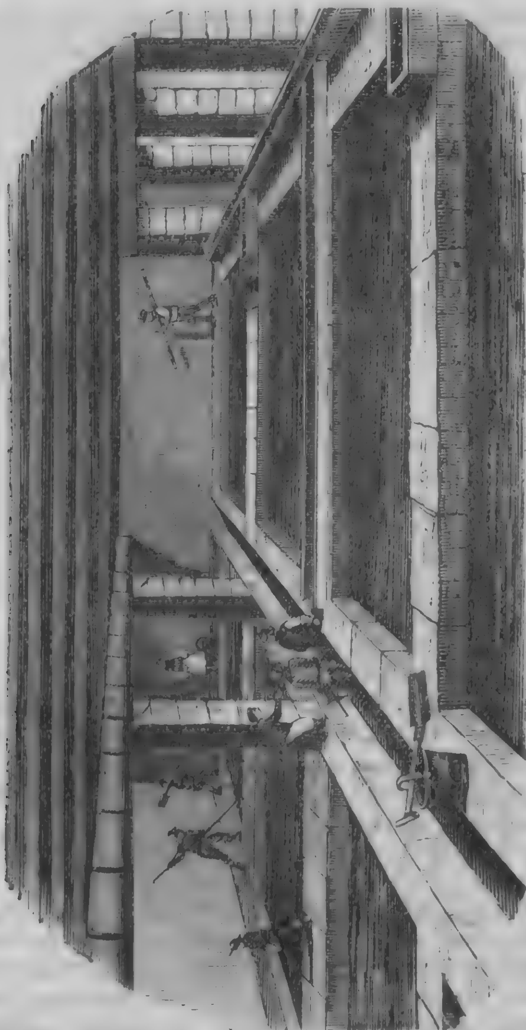


Fig. 315

con cui direttamente unendosi il solfato d'allumina, genera l'allume.
Se adoprasi bisolfato di potassa (residuo di chimiche operazioni)

è mestieri saturarne l'acido eccedente con addizione di carbonato di potassa. Badisi che di questo sale non si adoperi eccedenza, poichè esso scomporrebbe in parte il solfato d'allumina, e ne precipiterebbe solfato basico, con perdita. Il cloruro di potassio scompone i solfati di protossido e di sesquiossido di ferro, di calce, di magnesia, e genera solfato di potassa, che concorre alla produzione dell'allume: ma questo sale vuolsi allora soltanto adoprare, che la soluzione contiene i predetti solfati: se ciò non fosse, l'addizione del cloruro di potassio produrrebbe solfato di potassa e cloruro d'alluminio, che tornerebbe perduto. Quando vuolsi produrre allume ammoniacale si precipita la soluzione con solfato d'ammoniaca.

La precipitazione si fa aggiungendo alla soluzione alluminifera la soluzione del sale precipitante a poco a poco, agitando continuamente il miscuglio; terminata la reazione si raccoglie col mezzo di cucchiai o raschiatoi, dal fondo delle vasche nelle quali esso si effettuò, il sedimento d'allume, il quale è in cristalli minutissimi (*farina d'allume*), e si pone su d'un piano inclinato sull'orlo della vasca, dove si lascia in riposo perchè l'acqua madre se ne separi. L'allume, a cui l'acqua madre dava colore giallo-bruno, diventa bianco tuttochè ancora vi rimanga aderente una parte dell'acqua madre.

È chiaro che la precipitazione che abbiamo descritta vuol essere eseguita con soluzione, per quanto è possibile, concentrata del sale precipitante, e quanto si può a bassa temperatura, attesa la poca solubilità dell'allume nell'acqua fredda.

§ 1460. — La farina d'allume tolta dalle vasche di precipitazione vuol essere lavata con acqua fredda; perciò portata in un'altra vasca, vi si aggiunge piccola proporzione d'acqua pura e fredda, che con essa si agita: si lascia il miscuglio in riposo: il sale si depone; allora con un cucchiaio o con un sifone si toglie l'acqua di lavatura. Questa operazione si fa per due volte successive: l'acqua scioglie alquanto allume.

Talvolta, fatta la mescolanza del sale di potassa o di ammoniaca nelle proporzioni volute, si lascia il liquido in riposo per 4 o 5 giorni. Spirato il qual termine si spilla l'acqua madre: il suolo delle vasche e le pareti loro si trovano coperte di uno strato di cristalli di allume (allume di prima cristallizzazione) alto parecchi centimetri. Questo si distacca e si pone sopra un piano inclinato talchè ne goccioli l'acqua madre; poi s'introduce in crivelli o panieri di legno, e

si lava entro acqua madre di seconde cristallizzazioni, od in quelle acque che già servirono a lavature precedenti: dopo del che si riporta sul piano inclinato, e si lascia sovr'esso finchè perda l'acqua interposta.

L'allume, già portato per via delle operazioni precedenti a sensibile purezza, è spesso ridisciolto e cristallizzato una seconda volta. Serve a ciò una caldaia costrutta con pietre, coperta con tavole di legno, entro cui si versa una determinata quantità d'acqua che già servì a lavatura d'allume di seconda cristallizzazione. Questa si porta alla bollizione, poi vi si aggiunge allume in farina, od allume di prima cristallizzazione. Il riscaldamento vi si fa col mezzo del vapore. Fatta la soluzione alquanto concentrata, si cessa il riscaldamento, si copre la caldaia, e si abbandona il liquido a sè per 12 ore incirca. Spirato il qual termine si spilla il liquido limpido, e si conduce in cisterne simili a quelle che descrivemmo precedentemente. Quivi il liquido rimane per 4 o 5 giorni, e depone cristalli alquanto voluminosi d'allume quasi puro, che si separano dall'acqua madre, e formano una crosta sul fondo e sulle pareti. L'acqua madre che rimane da questa cristallizzazione si serba per lavare l'allume di prima cristallizzazione di operazioni seguenti. Questa seconda operazione non si eseguisce in tutte le officine; spesso la farina di allume opportunamente lavata e mondata dall'acqua madre si sottopone immediatamente ad un'ultima cristallizzazione, mercè cui si ottiene l'allume in grossi cristalli, quali il commercio li richiede.

§ **1461**. — In una caldaia o cisterna d'alte pareti intonacata di piombo, e munita di coperchio, si pone l'allume vuoi in farina, vuoi in piccoli cristalli ottenuti dalle operazioni precedenti. Sovr'esso si conduce una corrente di vapore che sopra vi si condensa e lo scioglie. La soluzione che si conseguisce ha temperatura che ascende a circa +105°. Ciò fatto si cessa il vapore, si chiude col coperchio la vasca, e si abbandona il liquido al riposo, ed a lento raffreddarsi fin a +90°, poi lo si conduce nei vasi cristallizzatori.

In alcune officine si pone l'allume da sciogliersi in un ampio imbuto di piombo, le cui pareti laterali sono tutte bucherellate da sottilissimi fori, il cui numero ascende a 30 o 35 per ogni cent. quadrato. L'imbuto s'introduce entro una tinozza di legno intonacata di piombo, munita del suo coperchio, e sulle sue pareti si dirige un getto di vapore acquoso; questo penetra pei fori, e giunge a contatto del sale

cui scioglie condensandosi. La soluzione si raduna sul fondo della tinozza ad una temperatura di +100° all'incirca. Resta spesso nell'imbuto alquanto allume basico poco solubile, il quale si raccoglie, e si ridiscioglie in altre operazioni.

La soluzione di allume così preparata ha densità =1,485 o 1,515. Essa si conduce entro tinozze di legno verticali che hanno 1 metro incirca di diametro alla loro parte superiore, e sono alquanto più ampie alla loro base, talchè la loro forma riesce quella di un cono tronco: il loro fondo è coperto di lastra di piombo; le loro pareti sono formate da doghe di legno robuste assai, e corroborate da forti cerchi di ferro, i quali tuttavia debbono potersi togliere a volontà quando sia necessario scompaginar le doghe e disfar le tinozze.

Cosiffatti vasi cristallizzatori debbono essere così disposti che ad essi facilmente condur si possa la soluzione satura di allume. Quando essi sono riempiti di liquido, si coprono col loro coperchio, e si abbandonano a sè per 4 o 5 giorni. Spirato questo tempo, la loro capacità è quasi interamente occupata da allume che vi cristallizza in massa, e che verso l'interno, dove ancor rimane alquant'acqua madre, mostra



Fig. 346

forme di ottaedri vuoi regolari, vuoi modificati (fig. 346). Tolgonsi allora le doghe delle tinozze sicchè la massa salina rimanga scoperta; l'acqua madre tuttavia vi resta trattenuta dal sale stesso, compatto ed impermeabile. La figura 347 rappresenta appunto la parte di una



Fig. 347

officina destinata a questa operazione. Denudato il sale, lo si lascia ancora a sè per alcuni giorni affinchè la cristallizzazione giunga a termine; poi un operaio pratica nell'esterno della massa compatta di allume, col mezzo di un'ascia, alcune fessure che diano uscita all'acqua madre che era imprigionata tra i cristalli. Questa operazione vuol essere eseguita in un locale il cui pavimento sia impermeabile (lastricato di pietre o di asfalto), ed inclinato in modo che un liquido che sovr'esso si spanda, vada a raccogliersi entro una cisterna; per lo più trovansi insieme a grossi cristalli d'allume bianchissimo alcuni altri minori, i quali hanno una tinta giallastra più o meno manifesta, proveniente da sesquiossido di ferro. Questi si tagliano colla scure, e si purificano in operazioni successive.

I cristalli di allume hanno per lo più apparenza diversa nel centro e nella parte loro più superficiale; l'interno loro è latteo e solo pel lucido, la parte loro esterna è trasparente.

Nel fondo dei tini trovansi per lo più cristalli di allume in ottaedri regolari, i quali stanno circondati da una fanghiglia bianca, contenente silice, allumina e calce. L'acqua madre è una soluzione satura di allume, a cui va misto solfato di protossido e di sesquiossido di ferro, protocloruro di ferro, solfato di magnesia, e solfato di potassa o di ammoniaca, secondo che questo o quel sale si adoperò per la fabbricazione dell'allume. Talvolta si rinviene in essa solfato doppio di allumina e di soda (quando si adoperò cloruro di potassio contenente cloruro di sodio, quale è quello che proviene dalle ceneri dei *varech* ecc., o quando si adoperò bisolfato di potassa saturato con carbonato di potassa greggio). Spesso le acque madri sono ricche di acido solforico: se ne può trarre partito facendole reagire con ferro in frantumi, onde si genera solfato di protossido di ferro, che si fa poi cristallizzare. Le acque madri stesse possono servire a saturare soluzioni di carbonato d'ammoniaca, e preparare solfato d'ammoniaca. Quelle che sono più ricche di sali di ferro (specialmente cloruro di ferro) si evaporano a secco, si calcina quindi il residuo, e si prepara così un colore rosso (*colcotar*). Alcune volte queste acque madri, ricche oltremodo di magnesia, possono prestarsi all'estrazione di questa base.

Quanto alla quantità di allume che si ricava dalle materie alluminifere, essa varia assai secondo la natura di queste; essa corrisponde ad $1/2$ % 1. 2. 2,3 del peso primitivo dello schisto.

§ **1462. — Preparazione dell'allume colle rocce alluminifere.** — Dicemmo già sul principio, discorrendo della produzione spontanea dell'allume, come questo sale si generi sotto l'influenza delle emanazioni vulcaniche (acido solforoso), sopra terreni argillosi contenenti allumina e potassa. Un'eguale reazione si può artificialmente procurare, ponendo rocce alluminifere sotto l'influenza di acido solforoso, quale è quello che si svolge dalla combustione delle piriti di ferro, o dalla torrefazione delle piriti di ferro e rame, o del solfuro di zinco.

I residui torrefatti di questi minerali servono, siccome vedremo, alla preparazione dei solfati di ferro e di rame, od all'estrazione dello zinco: l'acido solforoso si conduce a reagire sopra la roccia alluminifera tenuta costantemente umida. Si genera solfato d'allumina, e, secondo la natura della roccia, formasi altresì più o meno solfato di

potassa (talvolta solfato di soda), onde risulta allume di soda, di cui non può facilmente trarsi partito (1).

§ **1463. — Preparazione dell'allume col mezzo delle argille.** — Le argille, o silicati d'allumina, non contenenti che piccole proporzioni di calce e di ferro possono servire alla preparazione dell'allume; crude, ossia quali la natura le presenta, difficilmente esse sono aggredite dagli acidi: non così quando vennero calcinate. La calcinazione moderata in modo da renderle friabili, le rende capaci d'essere scomposte dagli acidi; essa inoltre porta il ferro allo stato di sesquiossido, e lo rende meno facile a disciogliersi. È da evitarsi una troppo forte calcinazione, la quale produrrebbe compacità nella terra argillosa, e meno docile la farebbe all'azione dell'acido. L'operazione si eseguisce in un forno a riverbero. L'argilla calcinata è polverizzata col mezzo di macine, poi mescolata con 45 $^0/_0$ del suo peso d'acido solforico quale esce dalle camere di piombo (a gr. 45 B), e scaldato blandamente (a temperatura $+70^o$) in una caldaia che riceve il calore perduto del forno in cui si fa la calcinazione. La massa s'inspessisce e si addensa per separazione d'acido silicico. La materia così preparata si toglie dalla caldaia, si pone in luogo dove essa si abbandoni per qualche tempo a sè ed in contatto dell'aria, affinchè più compiuta si renda la reazione dell'acido solforico. Dopo alcuni mesi si liscivia la massa stessa: il liquido che si conseguisce si concentra, si precipita con solfato alcalino, sicchè si ottiene allume in farina che si lavora poi nella stessa maniera che l'allume preparato cogli schisti.

Allorquando l'allume che si prepara è a base di potassa, si può disporre la terra argillosa a fornirlo immediatamente, col mescolarla a proporzione conveniente di carbonato di potassa, prima di calcinarla. La materia lavorata a conveniente calore nel forno a riverbero vien quindi trattata con acido solforico: il liscivio concentrato fornisce allume. Perciò si consiglia di procedere nel modo seguente.

Chilogr. 37 di argilla polverizzata (contenente 34 $^0/_0$ del suo peso

(1) A Linz, sul Reno, si produce l'acido solforoso colla torrefazione della blenda. L'acido è condotto a reagire sopra una roccia basaltica ed uno schisto ramifero. Si ottiene un misto d'allume, solfato di ferro, e solfato di rame. Vedi KNAPP, *Lehrbuch der chemisch technologie*.

d'allumina) si mescono con 40 chil. di liscivio di ceneri della densità di 1,7. Colla pasta così ottenuta si formano masse cilindriche del peso di 200 o 300 grammi, le quali si scaldano per 1/4 d'ora in un forno a calore rosso vivo. I pezzi calcinati si polverizzano, poi si mescolano con 75 chilogr. d'acqua pura, o d'acque madri di precedenti operazioni, alle quali si aggiungono 48 chilogr. d'acido solforico a 66° A. La massa raffreddata si mesce con un peso doppio del suo d'acqua bollente, con cui si agita: la soluzione spillata bollente fornisce allume in polvere.

A rigore di termini le argille tutte, purchè non calcari, e per quanto è possibile prive di ferro, possono servire a questa preparazione. L'argilla figulina di Bunzlau che si lavora per la fabbricazione dell'allume ha la seguente composizione:

Allumina	27,0
Silice	61,0
Sesquiossido di ferro	1,0
Acqua	11,0
	100,0

In un'officina di Sassonia, a Zwickau, si adopera un'argilla la cui composizione si rappresenta dai seguenti numeri:

Allumina	27,0
Silice	66,0
Sesquiossido di ferro	3,0
Potassa	2,0
Calce / Magnesia	0,8
Acqua	1,2
	100,0

Si adopera altresì con buon successo la terra argillosa, detta *terra da pipa* (§ 642). Non è a dirsi che il caolino stesso, quando può procacciarsi puro, deve prestarsi ottimamente alla fabbricazione dell'allume. Dei caolini, come prodotti della scomposizione dei feldspati, già abbiamo parlato al § 638 e seguenti. In Francia si trae dall'Inghilterra (Cornovaglia) caolino quasi privo affatto di ferro, e lo si la-

vora nel modo seguente (1). Dapprima lo si riduce in polvere, e col setaccio si prepara in polvere finissima. Questa si porta sul suolo d'un forno a riverbero, dove si calcina smuovendolo ed agitandolo di quando in quando perchè tutto senta l'azione del calore insieme e dell'aria. Al termine di 3 o 4 ore il colore della materia si è fatto roseo, ed uniforme in tutta la sua massa; si vuota allora il forno, e si procede ad una seconda operazione.

Il caolino calcinato si porta in una caldaia di ferro intonacata interiormente con piombo, e vi si aggiunge acido solforico a 50° o 52° A, poi si scalda il miscuglio, che si tiene quindi per qualche tempo ad una temperatura di +100° o +150°, agitandolo di quando in quando. Il liquido che contiene solfato d'allumina si fa fluire entro un bacino di piombo, in cui si fa una posatura di silice e di argilla non intaccata dall'acido. La soluzione limpida (solfato d'allumina) si evapora quindi in caldaie ampie e basse di piombo; con essa soluzione si può quindi procedere alla preparazione dell'allume operando come dicemmo nei §§ 1459 e seg. È da osservarsi che alcune argille contengono da 3 a 5 % del loro peso di potassa: onde è che una parte dell'allumina già si trova in esse convertita in allume pel solo procedimento che abbiamo descritto (2).

§ **1464**. — **Preparazione dell'allume col mezzo del feldspato.** — Dicemmo al § 651 dei silicati doppi che prendono il nome di *feldspati*. Quello tra essi che ha base di potassa ha la composizione dell'allume anidro, in cui all'acido solforico siasi sostituito l'acido silicico ($KO,SiO^3+Al^2O^3,3(SiO^3)$). L'acido solforico non ha azione sovra questo composto. A renderlo scomponibile è mestieri sottoporlo ad una calcinazione, o fusione che dir si voglia, con solfato di potassa

(1) PAYEN. *Précis de chimie industrielle.*

(2) A Bristol, nella contea di Sommerset, e nella fabbrica del signor Taylor, si prepara l'allume col mezzo della terra da pipa, calcinando questa al modo ordinario, mescolandola quindi con un peso eguale al suo d'acido solforico di densità =1,200, e scaldandola in una caldaia al cui fondo trovasi un tubo che porta il vapore, e che eleva la temperatura del liquido da +95° a +100°. Si decanta limpida la soluzione dopo una reazione di 12 ore: la densità di questa è =1,300. — Moler prepara l'allume dalla terra di pipa facendo reagire insieme 130 parti di terra, da 70 ad 80 parti di potassa e 196 parti di acido solforico, quale si trae dalle camere di piombo. Si ottengono 474 parti di allume cristallizzato.

Vedi MUSPRATT, opera citata.

poi con carbonato di potassa. Ottiensi così un vetro il quale, trattato con acqua, si spartisce in silicato di potassa grandemente alcalino, e solubile nell'acqua, ed in un residuo che è un silicato doppio di potassa e di allumina, insolubile nell'acqua, ma che si discioglie bene nell'acido solforico, lasciando un residuo di silice e somministrando allume. La soluzione di silicato di potassa non va perduta: infatti essa si scompone facilmente dall'idrato di calce: così, se vi si aggiunge latte di calce, si ottiene silicato di calce e potassa caustica, la quale si può impiegare in operazioni tecniche.

La soluzione d'allume evaporata convenientemente fornisce allume in cristalli. Le acque madri si concentrano, ed il loro residuo si calcina: così l'acido silicico che esse sempre contengono si rende insolubile: la massa secca si liscivia per estrarne l'allume che esso ancora contiene.

Il feldspato vuol essere ridotto in polvere sottile, perchè il bisolfato di potassa ed il carbonato lo scompongano; si dispone il feldspato a sottile divisione facendolo arroventare in un forno a riverbero, poi gettandolo rosso di fuoco entro acqua fredda.

Il feldspato di potassa può pure scomporsi quando si faccia reagire con acido solforico e fluoruro di calcio. L'operazione si dovrebbe eseguire in una caldaia di piombo. Si svolge dalla reazione acido idrofluosilicico. Resta come residuo un misto di solfato di potassa e di allumina, ed insieme di calce, in parte allo stato di solfato. La lisciviazione scioglie l'allume.

§ **1465.** — L'allume si adopera da alcuni consumatori ridotto in polvere sottile, per la sola ragione che esso si mostra in tale stato più pronto allo sciogliersi nell'acqua. Perciò in alcune officine usasi triturarlo con macine, quindi separarne la polvere più tenue dalle masse non triturate, col mezzo di un buratto. La figura 348 indica la disposizione delle macine, delle quali una ha superficie scanalata, perchè più facilmente contonda e rompa i grossi cristalli: l'altra ha superficie piana. Ciascuna è munita di un raschiatoio, il quale riconduce sotto di essa la materia che ne sfuggì. A poca distanza dalle macine v'ha il buratto; le parti più grossolane di allume si sottopongono a nuova triturazione.

Evidentemente, trattandosi di sopperire alle esigenze dei consumatori i quali vogliono allume che prontamente si sciolga nell'acqua, basterà nella maggior parte dei casi il fare una soluzione calda e

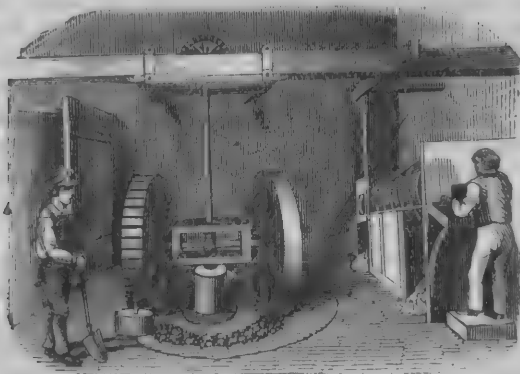


Fig. 348

concentrata di allume, e raffreddarla rapidamente, continuamente agitandola: il sale se ne precipiterà in polvere sottilissima e cristallina.

L'allume a base di potassa o d'ammoniaca debb'essere, per quanto è possibile, esente da ferro. Si riconosce che esso è giunto alla voluta purezza quando i suoi cristalli, bagnati di soluzione di prussiato giallo di potassa, non mostrano colorazione in azzurro.

§ **1466**. — **Allume cubico.** — Dicemmo al § 630 che l'allume ottaedrico può mutarsi in allume cubico, purchè in esso si saturi con una base gagliarda una parte dell'acido solforico, o in altri termini, purchè esso si converta in allume basico. Dicemmo che l'allume comune, sciolto nell'acqua, si converte in allume cubico, quando si trovi per qualche tempo a reagire a bassa temperatura con allumina idratata, precipitata di recente.

L'allume cubico si può preparare facilmente facendo una soluzione di allume ottaedrico ad una temperatura non maggiore di $+40°$, ed aggiungendovi 2 % di carbonato di potassa. Si precipita in tale maniera alquanto solfato basico d'allumina, il quale coll'agitazione del liquido si ridiscioglie. La soluzione lentamente raffreddata fornisce cristalli di allume cubico, puro, esente affatto da sesquiossido di ferro. Questo sale riesce pregevole nell'arte tintoria vuoi per la sua purezza,

vuoi per la sua ricchezza in allumina, maggiore di quella dell'allume ottaedrico comune (1).

§ 1467. — **Preparazione del solfato di allumina.** — Nelle arti chimiche gli allumi vuoi a base di potassa, vuoi a base d'ammoniaca, non tornano utili che per l'allumina che essi contengono. La potassa pertanto e l'ammoniaca che prendono parte nella loro composizione, e rappresentano una non lieve frazione del loro valore, vanno interamente perdute: così avviene nella preparazione dei mordenti di allumina dei tintori, nella operazione del conciare le pelli a bianco e simili.

Da queste considerazioni emerse il pensiero di preparare pretto solfato d'allumina, da impiegarsi senza più in quegli ufficii stessi ai quali servono gli allumi. Evidentemente la risoluzione del problema riesce facile ogni qual volta si lavorino materiali alluminiferi, i quali o non contengano alcali, o ne contengano una tenue quantità, quali sono le argille figuline, i caolini ecc. L'operazione sarà identica a quella che già descrivemmo al § 1463, e consisterà nel calcinare le argille, quindi trattarle con acido solforico, per lisciviarle poi ed ottenerne la soluzione di solfato d'allumina.

Trovasi in commercio questo prodotto in pani o tavole quadrilatere, della spessezza di alcuni centimetri, bianche, quasi trasparenti, di sapore astringente, dolcigno, analogo a quello dell'allume, ma più pronunciato, e si conosce sotto il nome di *allume solubile*.

Secondo l'analisi di Moler e di Muspratt questo prodotto non conterrebbe ferro; esso si comporrebbe da

	1 (2)		2
Allumina	13,73		17,820
Acido solforico	35,79		33,178
Acqua	48,98		49,002
Solfato di potassa	1,50	Calce	tracce
	100,00		100,000

Queste analisi dimostrano essere l'accennato prodotto più ricco in allumina che gli allumi vuoi a base di potassa, vuoi a base d'ammo-

(1) *Polytechnisches notitzblatt.* 1857.
(2) N° **1**, analisi di Moler; n° **2**, analisi di Muspratt.

niaca. Infatti l'allume di potassa contiene 10,82 % di allumina, quello di ammoniaca 11,33 %. Sarebbe adunque naturale che a questo prodotto si desse la preferenza che si merita per la maggior sua convenienza; e certamente esso si preferirebbe all'allume se come questo esso potesse offrire nel colore e nella forma cristallina ben determinata, il carattere di corpo puro e di composizione costante.

A preparare il solfato d'allumina per uso delle arti privo di ferro, si trattano, siccome già fu detto, le argille torrefatte con acido solforico. La soluzione di questo sale s'introduce in un ampio recipiente A (fig. 349), e vi si aggiunge soluzione di prussiato di potassa, finchè

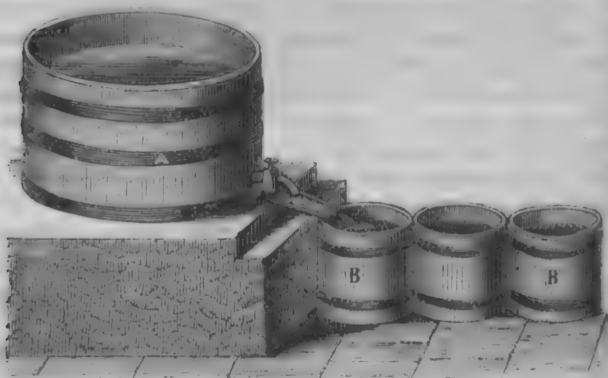


Fig. 349

più non vi si formi precipitato di azzurro di Berlino. Ella è cosa evidente che la proporzione di prussiato di potassa da impiegarsi dovrà essere maggiore o minore, secondo che più o meno ricca in solfato di ferro è la soluzione di solfato d'allumina: il che dipende principalmente dalla natura e dalla scelta più o meno accurata dei materiali alluminiferi adoperati. Un saggio preventivo fatto sopra un volume determinato di soluzione alluminifera, con una soluzione di concentrazione conosciuta di prussiato di potassa, darà a conoscere quanto di quest'ultima si debba impiegare per precipitare tutto il ferro dalla massa totale della soluzione che s'intende di purificare. Quando nel

vaso A tutto il ferro siasi precipitato, vi si abbandonerà il liquido al riposo. La maggior parte dell'azzurro di Berlino verrà a raccogliersi sul fondo del vaso medesimo. Una chiave alquanto discosta dal fondo serve allora a decantare il liquido quasi limpido entro i vasi di legno BBB, ecc., nei quali esso ancora si conserva, finchè abbia acquistata una perfetta limpidità, al qual punto esso si decanta in vasi evaporatori di lastra di piombo, i quali, poco alti ed ampii assai, si prestano ad una rapida concentrazione: l'evaporazione si spinge a tal segno che una goccia del liquido posta su di un corpo freddo, vi si rappigli in massa dura e consistente. A tal segno la soluzione si fa fluire entro ampii serbatoi, profondi solo di 20 centimetri incirca, nei quali il liquido si rassoda ben tosto, prendendo consistenza quasi di cevo. La massa pastosa si divide con un coltello in pani rettangolari, i quali, compiutamente induriti per raffreddamento, si pongono entro barili per essere venduti.

Il solfato di allumina preparato coll'argilla nel modo anzidetto contiene soventi volte allume già bello e formato, dipendente dalla presenza di una notevole proporzione di potassa nelle argille stesse. Giova in tal caso abbandonare a raffreddamento le soluzioni di solfato d'allumina già alquanto concentrate, con che l'allume si separa per cristallizzazione: la soluzione separata dai cristalli si evapora quindi, siccome fu detto, finchè col raffreddamento si solidifichi.

Il solfato d'allumina del commercio sciogliesi bene nell'acqua, lasciando per lo più alquanto residuo insolubile, in cui si trovano silice, allumina, alquanto ossido di ferro, acido solforico, e solfato di calce. Gioverà adunque, in generale, filtrarne la soluzione prima d'impiegarla in usi tecnici, di tintura ad esempio.

§ **1468**. — **Allume di soda**. — Se ad una soluzione di solfato di allumina si aggiunge soluzione di solfato di soda, non si ottiene veruna precipitazione di doppio sale. L'allume di soda, grandemente solubile, non fornisce, come i suoi sali congeneri, il precipitato cristallino di cui abbiamo parlato al § 1459. L'allume di soda si forma contemporaneamente all'allume di potassa in alcune officine. Esso rimane nelle acque madri, come molto solubile; e tuttavia in esse talvolta cristallizza sotto forma di ottaedri, in presenza di altri sali che lo accompagnano. Sciolto nell'acqua fornisce liquidi, dai quali, anche concentrati, o non si ottengono cristalli, o si conseguiscono in massa. Quindi difficoltà grandissima di ottenere questo sale puro:

quindi impossibilità di fornire al commercio un prodotto che riesca accetto ai consumatori.

Tuttavia una osservazione di un Chimico svedese farebbe travedere la possibilità di preparare allume di soda in cristalli, mescendo a soluzione concentrata di solfato d'allumina puro, e sciogliendovi una eccedenza di solfato di soda puro (1). Il liquido, a vece di rappigliarsi in massa, fornirebbe cristalli di allume isolati, di forma ottaedrica. Ma poichè questi cristalli difficilmente si separano dall'acqua madre, così necessario tornerebbe di adoprare alla preparazione di questo materiali di assoluta purezza, esenti specialmente da ferro.

Quanto al produrre l'allume di soda, ecco come scelse di procedere il sig. Poussier (2). Bagnare 100 chilogr. di caolino con soluzione di 35 chilogr. di sale marino in 100 parti d'acqua; seccare e calcinare il miscuglio in un forno a riverbero. Trattare il miscuglio calcinato col doppio del suo peso d'acido solforico, a 40° A, entro caldaia di piombo, a caldo, finchè siasi fatto pastoso: trasportare questo in un forno a riverbero e calcinarlo, a +200° o +250°, finchè più non si svolga acido cloridrico (questo si può condensare per usi tecnici); lisciviare la massa calcinata in modo da avere soluzioni segnanti 18 a 20 gradi all'areometro. Le sostanze insolubili si separano col riposo. Il liquido limpido si decanta con un sifone, e si evapora a 32° del pesa-sali (in estate a 35°), poi si fa passare in vasi di piombo, dove cristallizza il solfato di allumina e soda.

(1) Vedi *Technologiste*, 1852. — Memoria del signor Gentèle fabbricante in Stoccolma.

(2) *Technologiste*, 1852.

Lazzulite
Oltremare naturale ed artificiale.

§ 1469. — Il regno minerale fornisce in alcune rocce feldspatiche una materia di colore azzurro, che dalla sua tinta celeste prese il nome di *Oltremare*. I mineralogi l'appellano *Lazzulite*. I lapidarii ed i fabbricanti di mosaici le danno il nome di *Lapislazzuli*. Provenienze di questa pietra sono la Siberia, la Bucharia, il Tibeto, e specialmente la Cina. Raramente cristallizzata, si presenta di consueto in masse lamellari o compatte. Per lo più notansi in questo minerale vene lucenti gialle di pirite di ferro, le quali colla loro tinta dorata risaltano in modo piacevolissimo sul fondo azzurro della lazzulite; il qual effetto si osserva in modo rimarchevole quando le masse si lavorano e si puliscono, siccome fanno e lapidarii e gioiellieri.

§ 1470. — Dalla lazzulite si preparava altra volta il colore azzurro che si conosceva sotto il nome di *lapis* o di *oltremare*. Il procedimento che per tal uopo si seguiva, è descritto presso tutti i trattatisti di chimica tecnica, con poche varianti, nei termini seguenti.

I pezzi di lazzulite (sceglievansi quelli che non erano capaci di riuscire ad opere pregiate di gioielleria) si scaldavano fortemente in un crogiuolo, poi si tuffavano entro aceto freddo. Questa operazione si ripeteva più volte, ed avea due fini: primieramente quello di disporre la pietra alla divisione meccanica, a ridursi facilmente in polvere sottilissima: secondariamente di disciogliere il carbonato di calce che essa contiene. Dopo ciò, le masse di lazzulite, rese friabili, si trituravano in polvere sottilissima: questa s'incorporava con un peso eguale al suo di un misto di resina 8 parti, cera vergine 4 parti, olio di lino 5 parti, pece di Borgogna 3 parti (1). La pasta si lavava entro acqua a $+32^{\circ}$, in cui essa si premeva e si maneggiava in guisa da farne uscire la polvere più tenue colorata. L'acqua che teneva in sospensione l'oltremare si abbandonava al riposo, poi si raccoglieva il sedimento che vi si formava. La materia che avea fornito l'oltremare, impastata ancora sotto l'acqua tepida, dava un prodotto più pallido, detto *ceneri d'oltremare*.

(1) Alcuni (Topffer pittore ginevrino) si valgono unicamente di cevo per questa operazione.

§ **1471.** — La preparazione dell'oltremare colla lazzulite è descritta da Barruel in questo tenore:

La lazzulite scaldata più volte, è successivamente tuffata entro acqua contenente alquanto acido acetico, e triturata in un mortaio di bronzo coperto di pelle, poi setacciata con un setaccio di seta, quindi porfirizzata insieme a $^1/_5$ del suo peso di sciroppo di miele ed alquanto *sangue di drago*. La porfirizzazione dura due ore. La pasta così ottenuta si fa seccare all'aria sopra piatti ed all'ombra, poi, secca, si diluisce con un liscivio di soda caustica debolissimo: abbandonato al riposo, il liquido dà la lazzulite in forma di sedimento, che si raccoglie e si secca ancora. La polvere così preparata si mesce con un *mastice* composto di pece bianca, colofonia, cera gialla, trementina ed olio di lino purificato. Il mastice è fuso a dolce calore, poi vi si aggiunge a piccole porzioni, e facendovelo cader sopra con un setaccio, un peso eguale al suo di lazzulite, agitando continuamente perchè la pasta riesca omogenea, la quale si cola quindi in un vaso contenente acqua.

La pasta si lascia macerare per quindici giorni, spirati i quali, la s'introduce in un sacchetto di tela fina, che si immerge entro acqua tiepida, e sott'essa si comprime; l'acqua trascina con sè attraverso alla tela dapprima le parti più fine che sono di oltremare, quindi le più grossolane meno colorate (ceneri d'oltremare). Se la separazione non riesce facile, è necessario aggiungere all'acqua alquanto liscivio caustico.

L'oltremare e le ceneri così separate, sono imbrattati per alquanto del mastice impiegato, che vi rimane aderente; si mondano separatamente, facendone una pasta con tuorlo d'uovo, poi disciogliendo questo con liscivio caustico, e lavando il residuo insolubile con acqua pura (1).

§ **1472.** — La materia colorante di cui discorriamo riesce a prezzo elevatissimo, per la rarità e carezza del minerale che lo fornisce, e per la non grande proporzione che se ne ricava, giacchè 1 chil. di lazzulite non può dare che 500 a 600 gr. di prodotto tra oltremare e ceneri (2).

(1) Barruel, *Traité de chimie technique*. Parigi 1856, vol. II.

(2) Il prezzo dell'oltremare preparato colla lazzulite fu sempre elevatissimo, ed ascese a 3000 franchi il chilogramma.

§ 1473. — L'oltremare fu sempre considerato dai pittori siccome uno dei più pregevoli colori dei quali essi potessero valersi nell'esecuzione delle loro opere. Causa di ciò, la bellezza della sua tinta azzurra vivace, e la sua inalterabilità alla luce.

Si ammirano gli antichi quadri dei rinomati maestri per le tinte azzurre vivissime che essi vi profusero col mezzo di questo colore. Si guasta tuttavia, e scompare la tinta dell'oltremare per forte riscaldamento, e per l'azione degli acidi minerali, i quali lo disciolgono e ne separano silice gelatinosa. Un forte calore, quale quello della fiamma del cannello o di un forno a muffola, fonde l'oltremare in una massa bianca o bigia; perciò è impossibile valersi di tale sostanza nella preparazione degli smalti, nella pittura sulla porcellana, ecc.

§ 1474. — La composizione chimica dell'oltremare è stata investigata da parecchi. Primi ad analizzare questa materia naturale estratta dalla lazzulite furono Clément e Desormes: essi vi rinvennero

Silice	35,8
Allumina	34,8
Soda	23,2
Solfo	3.1
Carbonato di calce	3,1

Il carbonato di calce evidentemente non è che accidentale ed appartiene alla matrice.

C. Gmelin ripetendo l'analisi di un oltremare di mezzana qualità, lo rinvenne composto di

Silice	47,306
Allumina	22,000
Calce	1,546
Soda e potassa	12,063
Acido solforico	4,679
Solfo	0,188
Acqua, materia resinosa e perdita . .	12,218

Poca corrispondenza certamente si osserva tra le due analisi sopra allegate; nè è meraviglia, giacchè i mezzi meccanici sopraddescritti, coi quali si prepara l'oltremare, non sono tali da fornire una materia chimicamente pura. Più complicata è la composizione della laz-

zulite da cui si ricava l'oltremare, e parecchie analisi si conoscono della medesima, che qui gioverà menzionare.

	Klaproth	C. Gmelin	Varrentrapp
Silice	46,00	49,00	45,50
Allumina	14,50	11,00	31,76
Soda	—	8,00	9,09
Calce	17,50	16,00	3,52
Solfo	—	—	0,95
Acido solforico . . .	4,00	2,00	5,89
Ossido di ferro . . .	3,00	4,00	0,86 (1)
Cloro	—	—	0,42
Acqua	2,00	—	0,12
Acido carbonico . . .	10,00	—	—
Magnesia	—	2	—

Queste analisi, per dir vero, discordi esse pure l'una dall'altra, poca luce apportarono sopra la composizione dell'oltremare, e specialmente sopra la natura della combinazione a cui si deve attribuire il colore elegante della sostanza in discorso.

§ 1475. — Alcune osservazioni di data alquanto antica aveano fatto presentire la possibilità di produrre artificialmente l'oltremare. Göthe avea osservato in alcuni forni a calce di Sicilia formarsi una materia vetrosa di colore azzurro, la cui tinta variava dal chiaro allo scuro, e che era impiegata alla confezione d'oggetti di ornamento (2). Tessart e Kuhlmann aveano pur veduto prodursi una materia analoga all'oltremare nei forni a soda costrutti con pietre silicee (*grès*), ed in quelli nei quali si calcina il solfato di soda, e l'analogia fu confermata da analisi istituita da Vauquelin. Egli è in seguito a queste osservazioni e colla scorta delle indicazioni, tuttochè incerte, che erano fornite dalle analisi soprallegate, che si cercò di produrre ad arte l'oltremare, ponendo in contatto ed in reazione col mezzo del calore le materie stesse che l'analisi avea svelate nell'oltremare naturale, ed in quello che si era osservato formato accidentalmente.

(1) Ferro calcolato come metallico.

(2) Vedi *Sur la constitution du bleu et du vert d'outremer* par M. Breunlin. *Annales de chimie et de physique*. Settembre 1856.

§ 1476. — Per preparare l'oltremare artificiale, suggeriva C. Gmelin i seguenti procedimenti.

1° Si satura una soluzione di soda caustica con silice gelatinosa precipitata di recente: d'altra parte si precipita da soluzione di allume affatto esente da ferro, l'allumina con una soluzione di carbonato di soda: questo precipitato si lava, quindi si essica a tal segno che più non contenga che 90 $^0/_0$ d'acqua. L'allumina idratata si mesce alla soluzione di silicato di soda in tal proporzione, che nel miscuglio parti 31 di silice secca si trovino unite a parti 26 di allumina secca. La mescolanza si scalda e si agita continuamente fino a perfetta secchezza, poi si polverizza. Alla polvere così ottenuta si aggiunge alquanto di fiori di solfo.

2° Si fa, d'altra parte mescolanza di parti eguali di carbonato di soda secco e di fiori di solfo.

Dei due miscugli indicati se ne prendono parti eguali, e triturate sottilmente insieme, s'introducono in un crogiuolo di terra, la cui capacità se ne riempie compiutamente, e che chiuso col suo coperchio, si porta in mezzo a carboni ardenti entro di un forno, dove lo si scalda rapidamente fino al rosso vivo, e vi si tiene a tale temperatura per due ore; spirato questo tempo, si lascia raffreddare il crogiuolo, che, aperto, mostra la materia contenuta di colore verde-giallo. Questa si colora poi in azzurro col mezzo di una blanda calcinazione in contatto con aria, che tuttavia vi affluisca moderatamente. Così la colorazione azzurra si ottiene operandone la calcinazione, vuoi in un crogiuolo poroso, vuoi in un crogiuolo nelle cui pareti siansi praticati esilissimi fori con una punta acuta d'acciaio. La massa colorata in azzurro si polverizza e si lava con acqua.

Un altro modo di operare consigliato da C. Gmelin, consiste nel mescolare silice gelatinosa, carbonato di soda, e fiori di solfo, in proporzioni tali che, fatta deduzione dell'acqua, essi trovinsi per eguali porzioni nel miscuglio; a questo si aggiunge tanto di soluzione caustica di soda, che basta a disciogliere compiutamente la silice. Il miscuglio si pone in un crogiuolo, che si porta rapidamente al rosso vivo, e vi si mantiene per un'ora. La massa che si conseguisce è di colore grigio-azzurro, ma prende tinta azzurra elegante colle ripetute e successive calcinazioni in contatto coll'aria.

C. Gmelin avea osservato che a vece dell'allumina si può adoperare la terra da porcellana (quella di St-Yrieux ad esempio), la quale

tuttavia non fornisce un prodotto di bella tinta, causa la presenza di alquanto ferro, e che meno bene ancora riesce l'impiego della *terra di pipa*, perchè più ferruginosa della terra di porcellana.

§ **1477.** — Robiquet preparò oltremare artificiale mescolando 2 parti di argilla da porcellana, 3 parti di solfo e 3 parti di carbonato di soda in una storta di grès, calcinando il miscuglio fino a scomparsa dei vapori di solfo; lisciviando la massa spugnosa ottenuta, e scaldando una seconda volta la polvere così preparata, fino a compiuta eliminazione del solfo.

Tiremont consigliò un miscuglio di 1075 parti di carbonato di soda cristallizzato, 5 parti di solfuro rosso d'arsenico, 7 parti d'allumina, 100 di argilla, e 221 di fiori di solfo.

A quanto pare, la questione della preparazione dell'oltremare artificiale, già quasi risolta mercè le ricerche dei chimici succitati, venne a compiuto scioglimento tra le mani di Guimet in Francia, il quale pel primo produsse a prezzo relativamente basso un oltremare, che per bellezza potè rivaleggiare coll'oltremare naturale. Il suo metodo tuttavia non fu disvelato.

§ **1478.** — Dopo i lavori che abbiamo sommariamente menzionati, parecchi chimici e manifattori pubblicarono modi di procedere diversi per la fabbricazione dell'oltremare. Convien dire che gli sforzi dei numerosi concorrenti che si applicarono a questa industria condussero a pieno scioglimento del problema; l'oltremare artificiale di bellissime tinte e di varie gradazioni è ora posto in commercio a prezzo moderatissimo, talchè l'uso suo non è più, come altra volta, riservato ai maestri pittori ad olio, per l'esecuzione di classiche opere d'arte, ma è divenuto comune ai decoratori, verniciatori, ecc.

Descriveremo in breve quanto ci sarà possibile la fabbricazione di questo prodotto.

§ **1479.** — Pruckner prepara l'oltremare artificiale secondo le norme seguenti. Prendesi argilla alluminosa, povera, per quanto è possibile, di ferro; si tritura grossolanamente, e si pone entro vasi di legno con acqua, in cui si lascia macerare e sfiorire. Ridotta in pasta molle, si purifica colla levigazione. L'argilla così immollata di acqua, separata dalla sabbia, si conserva entro casse o tini: ad ogni operazione che con essa si eseguisce, si determina quanto essa contenga di allumina secca.

D'altra parte prendesi solfato di soda ben neutro e calcinato, e ri-

dotto in polvere, si mesce esattamente con carbone e calce caustica spenta all'aria, nelle proporzioni seguenti:

Solfato di soda	100	parti
Carbone di legno	33	»
Calce spenta all'aria	10	»

Il miscuglio si fa intimo entro barili giranti intorno al loro asse. Con esso si prepara solfuro di sodio; perciò lo si pone in un forno a riverbero, facendone un letto sul suolo, e coprendolo di uno strato alto 3 o 5 centimetri di calce spenta, che si batte e si addensa con una pala di ferro. Si scalda allora il forno, e quando la massa è in fusione, si agita vivamente, aggiungendovi alquanto carbone in polvere. L'operazione è accompagnata da svolgimento di ossido di carbonio: al termine della riduzione, cessa lo sprigionarsi del gaz: allora la massa fusa si toglie dal forno, e si versa entro stampi di ferraccio in cui essa si solidifica.

Il prodotto della operazione descritta contiene solfuro di sodio e carbonato di soda. Si liscivia: le soluzioni si lasciano in riposo per lungo tempo in vasi chiusi: esse abbandonano carbonato di calce, solfato di calce, spesso alquanto solfato di soda (che si raccoglie e si destina ad altre operazioni), e carbone sottilmente diviso, che solo lentamente si sedimenta, la cui presenza grandemente nuocerebbe alla bellezza del prodotto. La soluzione preparata nel modo anzidetto si satura a caldo con solfo in polvere (formasi polisolfuro di sodio), poi colla bollizione si concentra finchè la sua densità sia =1,30 (corrispondente a gradi 25 Baumé). Si lascia qualche tempo a riposo la soluzione, affinchè deponga alquanto solfo che essa tiene in sospensione, poi si decanta limpida entro bottiglie di vetro, e vi si conserva chiusa accuratamente.

Colle materie prime così preparate, si procede ora alla preparazione dell'oltremare.

Si pongono entro una caldaia di ferraccio di basse pareti 50 chil. di soluzione di solfuro di sodio, e vi si svaporano a consistenza di sciroppo. Poi vi si aggiunge una quantità di argilla umida che rappresenti chil. 12 ½ di argilla secca. Si mescolano le due sostanze quanto più si può intimamente, agitandole con una spatola di ferro. Mentre la materia è ancora pastosa, vi si aggiungono a poco a poco 150 gr. di solfato di protossido di ferro puro, e sciolto nell'acqua. Si

forma tosto solfuro di ferro, il quale dà alla massa una tinta verde-giallastra. Si continua allora il riscaldamento della caldaia fino a perfetta siccità della materia.

Il miscuglio seccato a dovere, si porta entro muffole (1) collocate in un forno a riverbero, ed in ciascuna di esse se ne fa uno strato alto da 6 ad 8 centimetri. Le muffole si scaldano gradatamente, finchè tutta la materia in esse contenuta sia portata al calore rosso, smuovendola spesso, e lasciando che sovr'essa liberamente pervenga l'aria atmosferica: in questa operazione la sostanza che si calcina si tinge successivamente in bruno, in rosso, poi in verde, ed in fine in azzurro. Questa parte della fabbricazione dell'oltremare richiede molto accorgimento; perciocchè una calcinazione troppo prolungata altera il colore del prodotto. La materia stata sottoposta a questa torrefazione è tolta dalla muffola e lisciviata con acqua, la quale scioglie solfuro di sodio e solfato di soda. Il residuo insolubile si lava, poi si secca in luogo caldo: esso ha per lo più una tinta verde o azzurro-nerastra: perchè essa vesta la tinta azzurra che vi si richiede, è mestieri triturarla e passarla per un setaccio a maglie strette, e calcinarla nuovamente entro muffola, la quale per lo più è più stretta di quelle che servirono alla prima calcinazione, e riceve una carica di soli chil. 5 per ogni operazione. Il fuoco vuole essere moderato, e la materia deve scaldarsi solo al calore rosso-scuro. Ben tosto questa si colora in azzurro: perchè la tinta si faccia uniforme, è mestieri sempre smuoverla ed agitarla con un piccol riavolo di ferro, e continuare in questo tenore finchè siasi conseguito il colore schietto azzurro dell'oltremare. Il prodotto reso così perfetto si toglie dalla muffola e si pone a raffreddare sopra una pietra di granito. L'oltremare artificiale si prepara poi colla triturazione e colla levigazione, operazione questa per cui si separa in qualità di maggiore o minore finezza (2).

È cosa da osservarsi che l'autore di questo procedimento, mentre consiglia una scelta scrupolosa della terra alluminifera, perchè sia esente da ossido di ferro, prescrive poi che al misto di solfuro di

(1) Descriveremo tra poco la costruzione dei forni a muffola. Basterà per ora il dire che in essi le materie che si arroventano, possono bensì essere lambite dall'aria, ma sono affatto isolate dal combustibile e dai prodotti gasosi che se ne estricano.

(2) *Dictionnaire des arts et manufactures*. Parigi 1847, articolo di DEBETTE.

sodio e di silicato d'allumina si aggiunga solfato di ferro. È esso, il ferro, utile, o dannoso nella preparazione dell'oltremare? Quale effetto può esso produrre? Vedremo tra poco che tutto persuade il ferro essere più di danno che di utilità.

§ 1480. — Nella preparazione che abbiamo descritta, si possono facilmente separare due tempi: il primo, quello in cui si produce l'oltremare, privo ancora del color suo azzurro, che dicesi *verde d'oltremare*; il secondo, quello in cui la materia per la calcinazione prende la tinta azzurra voluta.

Faremo tosto osservare che al presente si trova in commercio, come materia colorante destinata ad uso dei verniciatori e colorai, il verde d'oltremare, la cui tinta è bastantemente pregiata.

Lo studio della produzione dell'oltremare verde, e della sua conversione in oltremare azzurro, e l'analisi di ambidue i prodotti, condussero a conoscenze più positive che non si avessero precedentemente sopra la natura di questi composti.

Brunner fece osservazioni accurate sulla produzione dell'oltremare: ecco quali sono i precetti che egli dà a seguirsi nella preparazione di questi prodotti.

I materiali da impiegarsi sono:

1° *Silice.* — Serve a quest'uopo una sabbia silicea, purchè contenente solo piccole proporzioni di materie straniere, e preparata col mezzo della triturazione e della levigazione (1).

2° *Allumina.* — Si servì Brunner di allume a base di potassa e deacquificato più o meno, ma sempre incompiutamente, in cui, prima di eseguire una operazione, si determinava la proporzione di acqua che ancora si conteneva.

3° *Solfo.* — Può servire il solfo in fiori. È indispensabile che questo corpo sia puro, ed all'uopo si sottopone ad una raffinazione.

(1) La sabbia di cui si servì Brunner nelle sue sperienze si componeva di

Silice	94,25
Allumina	3,03
Calce	1,61
Ossido di ferro	0,94
Perdita	0,17
	100,00

Vedi *Technologiste*. 1847.

4° *Carbone* di legno ordinario ridotto tuttavia in polvere sottile.

5° *Carbonato di soda.* — Si adopera il carbonato del commercio, che si raffina con una cristallizzazione. I cristalli si lasciano sfiorire all'aria, poi il sale reso polveroso si scalda in una cassola finchè più non se ne svolga acqua.

Le proporzioni delle materie da mescolarsi sono:

Sabbia silicea	70	parti
Allume (calcolato anidro)	240	»
Carbone in polvere	48	»
Fiori di solfo	144	»
Carbonato di soda anidro	240	»
	742	

Queste materie debbono essere mescolate quanto più si può intimamente. Giova l'agitarle insieme in vaso chiuso, con l'addizione di frantumi di ferro. La polvere deve riuscire impalpabile; l'occhio armato di una lente ordinaria non deve distinguervi le materie diverse, tuttochè solo unite per mescolanza.

Del miscuglio suddescritto si riempiscono crogiuoli di terra refrattaria, che si portano in un forno, e vi si scaldano rapidamente al rosso moderato, temperatura questa che si deve tenere sempre eguale per un'ora e mezzo: nuocerebbe un riscaldamento troppo vivo. Se l'operazione fu ben condotta, trovasi nei crogiuoli una massa porosa, avvallata, occupante $^2/_5$ del crogiuolo, di colore giallo-verdastro, ed in parte pure di tinta rossastra. La massa si stacca facilmente dal crogiuolo, e si pone in una cassola con acqua; questa scioglie solfuro di sodio, mentre si raduna in fondo della cassola una polvere di colore azzurro verdastro-scuro. Si decanta la soluzione, e si continua la lavatura, finchè l'acqua non prenda più nulla di solubile: compiute le lavature, si ha una polvere di color grigio-chiaro, la quale scaldata sopra una lastra di terra cotta, con addizione di alquanto solfo, deve, dopo la combustione di quest'ultimo, mostrarsi visibilmente colorata in azzurro.

Questo prodotto si mesce con un peso eguale al suo di solfo, e con una volta e mezzo il suo peso di carbonato di soda anidro; il nuovo miscuglio si calcina ancora nella stessa maniera che fu descritta pre-

cedentemente. La massa che ora si ottiene, sottoposta alla prova del riscaldamento col solfo, deve colorarsi vivamente in azzurro.

È necessario mescere una seconda volta questo prodotto con una volta il suo peso di fiori di solfo, ed una volta e mezzo il suo peso di carbonato di soda; fondere ancora il miscuglio a fuoco dolce, e lisciviare la massa così ottenuta. Le lavature debbono a questo periodo dell'operazione eseguirsi scrupolosamente, finchè l'acqua più non contenga sensibile proporzione di solfuro di sodio, e più non dia colorazione in nero con un sale di piombo. Ordinariamente, terminata la lavatura, si ha una polvere intensamente colorata in verde-azzurro. Questa si fa passare per un setaccio a maglie strette, per separarne i grani e le particelle di terra cotta che si fossero staccate dal crogiuolo.

La conversione della polvere così preparata in oltremare, si compie ora portando solfo purificato ed in polvere sopra una lastra di ferraccio su cui se ne fa uno strato alto 2 o 3 centimetri, e facendo sovra questo uno strato egualmente alto di oltremare. Si scalda la lastra metallica con fuoco di carboni finchè il solfo s'infiammi. La combustione di questo deve operarsi a temperatura più che puossi moderata. Questa operazione si ripete due o tre volte; ad ogni combustione si toglie la materia dalla lastra, si tritura, per riportarla sulla lastra metallica con nuovo solfo, e farla reagire con esso. Così operando, si giunge a modificare il colore della materia finchè essa sia schiettamente azzurra.

La quantità di materie prime che abbiamo accennata precedentemente (ossia 742 parti), dà 160 incirca di oltremare.

§ 1481. — Brunner, il quale procedette molto accuratamente nell'esame delle mutazioni a cui va soggetto il miscuglio che fornisce l'oltremare nelle successive operazioni che abbiamo descritte seguendo la sua scorta, fa le seguenti riflessioni. Già nella calcinazione delle materie prime impiegate formasi un composto chimico di solfo, sodio, silice ed allumina. La materia infatti lavata con acqua, trattata quindi con un acido, fornisce acido solfidrico. L'addizione del carbone non è indispensabile: ha il vantaggio d'impedire la fusione della materia. La quantità di solfo in combinazione s'accresce nelle successive calcinazioni. La mutazione essenziale per cui la polvere verde azzurra si muta in oltremare di colore azzurro schietto (calcinazione con solfo all'aria) è accompagnata da aumento di peso, che

può ascendere da 10 a 20 % (1). L'esperienza dimostrò che quando l'oltremare è giunto a presentare la tinta azzurra più schietta possibile, un ulterior trattamento col solfo non produce più nè mutazione di colore nè aumento di peso. Una calcinazione senza addizione di solfo distruggerebbe il colore e convertirebbe l'oltremare in una massa di colore pallido, volgente leggermente al violaceo, densa e granosa; l'oltremare così modificato quanto all'esterna sua apparenza, ha pure subìta una profonda modificazione chimica, giacchè quando lo si tratta con acido cloridrico non fornisce acido solfidrico. Del rimanente, l'autore succitato, esaminando l'influenza che aver possono i varii elementi che si rinvennero nell'oltremare, nella produzione del colore proprio di questa sostanza, viene a queste conclusioni: 1° Che la calce non è elemento indispensabile, poichè per lo più le analisi mostrarono la sua proporzione tenuissima, e perchè l'addizione di una certa quantità di calce non muta sensibilmente i risultamenti; 2° che il ferro non è neppur esso componente essenziale dell'oltremare: materie (silice, allumina, soda, ecc.) esenti affatto da ferro, diedero bellissimo oltremare: pare probabile che, se poco ferro non nuoce alla produzione dell'oltremare, perniciosa debba tornare una proporzione di ferro alquanto ragguardevole; 3° che alla soda non potrebbe sostituirsi la potassa.

§ 1482. — La composizione chimica dell'oltremare venne più recentemente studiata da Breunlin (2), il quale sottoponendo ad analisi l'oltremare verde e l'azzurro, trovò i seguenti numeri:

(1) Le analisi di Brunner sull'oltremare, prima e dopo la calcinazione col solfo, condussero alle seguenti composizioni:

	prima della solforazione	dopo la solforazione
Silice	35,841	32,544
Allumina	27,821	25,255
Calce	2,619	2,377
Ossido di ferro	2,475	2,246
Sodio	18,629	16,910
Solfo	5,193	11,629
Ossigeno	7,422	9,039
	100,000	100,000

(2) *Annales de chimie et de physique.* Settembre 1856.

	1	2	3	4	5	6	7
Silice	37,405	40,909	38,476	36,316	36,585	38,395	38,792
Allumina	29,990	24,188	28,450	25,881	25,053	27,379	28,272
Ossido di ferro .	1,322	0,500	0,655	3,062	0,907	0,629	0,889
Soda	14,897	16,275	19,229	20,967	17,199	16,931	13,884
Sodio	2,852	3,174	1,901	2,115	3,186	5,290	5,535
Solfo (1) a. .	1,985	2,204	1,523	1,457	2,217	3,682	3,850
Solfo (1) b. .	7,102	8,449	4,877	5,818	8,680	3,490	5,718
Calce	0,469	0,821	0,601	1,111	1,018	0,829	0,903
Acido solforico .	2,337	1,307	3,071	2,676	1,987	0,518	0,582
Argilla	2,835	1,461	2,040	2,344	2.796	1,699	0,965

Di queste analisi le 5 prime sono di oltremare azzurro, le due ultime di oltremare verde.

Merita osservazione speciale il fatto riconosciuto da Breunlin e da Elsner (2), che quando si tratta oltremare, azzurro o verde che sia, con acido cloridrico in eccesso, se ne svolge un odore acre ed irritante, quale è quello che si sprigiona nella scomposizione dei polisolfuri misti ad iposolfiti alcalini. Una parte del solfo si svolge allo stato d'acido solfidrico, l'altra rimane sospesa nel liquido allo stato di massima divisione, e rende il suo aspetto lattiginoso. Questa osservazione dimostra, secondo l'autore, che tra i componenti dell'oltremare vi ha un polisolfuro, che contribuisce alla produzione della colorazione. La quale opinione sarebbe confermata dallo sparire la colorazione azzurra quando l'oltremare si torrefà in contatto dell'aria e dal mutarsi l'oltremare verde in azzurro quando si scalda con pentasolfuro di sodio.

(1) In queste analisi il solfo *a* è quello che si svolge per reazione di un acido allo stato d'acido solfidrico; il solfo *b* si separa per la stessa reazione come quando si scompongono i polisolfuri alcalini.

(2) Riferiamo qui le analisi di questo Chimico sull'oltremare azzurro e verde.

	Azzurro	Verde
Silice	40,0	39,9
Allumina	29,5	30,0
Soda	23,0	25,5
Solfo a	0,5	1,0
Solfo b	3,5	3,6
Acido solforico	3,4	1,4
Ossido di ferro	1,0	0,9

Appoggiandosi sulle analisi istituite da lui e da altri, Breunlin è condotto alle seguenti conclusioni:

Nell'oltremare predominano per quantità la silice, l'allumina, la soda, il solfo. Gli altri componenti, ferro, calce, argilla, acido solforico, sono sempre in tenuissima proporzione, e sono da tenersi come accidentali.

La colorazione azzurra è dovuta alla combinazione di polisolfuro di sodio con un silicato.

Il solfuro (di sodio) è più abbondante di solfo nell'oltremare azzurro che nell'oltremare verde. Nel primo v'ha pentasolfuro di sodio (NaS^5), nel secondo bisolfuro (NaS^2).

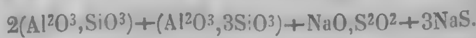
Il silicato che forma la base dell'oltremare ha composizione che ha molta analogia con un silicato naturale, quale è la Nefelina, e la cui composizione rappresenta un silicato doppio di allumina e di soda $2(NaO,SiO^3)+2(Al^2O^3,SiO^3)$.

L'oltremare azzurro è un composto di 1 eq. di pentasolfuro di sodio con 2 eq. del doppio silicato accennato; l'oltremare verde è per l'incontro un composto di 1 eq. di bisolfuro di sodio con 1 eq. del medesimo silicato.

Non è necessario, a spiegare le proprietà e le reazioni dell'oltremare, ammettere la presenza di un iposolfito, il quale d'altronde si scomporrebbe alla temperatura a cui l'oltremare si produce.

La silice, l'allumina e la soda trovansi nell'oltremare nella ragione medesima in cui questi componenti stanno nella Nefelina.

§ **1483.** — Alquanto diversa dall'opinione del sig. Breunlin è quella a cui il sig. Wilkens fu condotto dalle sue analisi sopra l'oltremare (1). Reputa questo chimico doversi l'oltremare azzurro considerare siccome composto da 2 equiv. d'un silicato basico di allumina, unito ad 1 equiv. di silicato neutro di allumina, più ad 1 equiv. di iposolfito di soda, e 3 equiv. di monosolfuro di sodio. La formola pertanto di questo composto sarebbe, giusta l'accennato autore,



$$2(Al^2O^3,SiO^3)+(Al^2O^3,3SiO^3)+NaO,S^2O^2+3NaS.$$

Quanto all'oltremare verde, reputa il sig. Wilkens non contenere iposolfito di soda, ma sì unicamente solfuro di sodio.

Alla presenza dell'iposolfito di soda combinato al solfuro di sodio

(1) *Annalen der chem. und pharm.* Gennaio e luglio 1856.

egli attribuisce la colorazione azzurra dell'oltremare: il quale iposolfito di soda formasi allorquando l'oltremare verde, misto a solfo, si riscalda in contatto coll'aria, ed a tale temperatura, a cui il solfo arda. Il concorso dell'aria riesce indispensabile perchè avvenga la mutazione accennata di tinta. L'oltremare verde non si cangia in azzurro pel solo riscaldamento con solfo: il qual fatto esclude l'idea della formazione del polisolfuro di sodio e della sua necessità per la produzione della tinta azzurra nell'oltremare. Il grado di calore a cui si fa la calcinazione con solfo deve essere (e l'esperienza il dimostra) moderato, e tale che permetta la formazione dell'iposolfito di soda. Troppo elevata temperatura osta alla formazione dell'oltremare azzurro, perchè impedisce la produzione dell'iposolfito.

Se scaldasi oltremare azzurro con carbone, lo si converte in oltremare verde, per riduzione dell'iposolfito di soda in solfuro di sodio.

Quanto alla presenza nell'oltremare di un silicato doppio di soda e di allumina, analogo al minerale detto *Nefelina*, ed alla sua combinazione col polisolfuro di sodio, il sig. Wilkens rigetta questa opinione. Calcinando un doppio silicato analogo alla nefelina, insieme con polisolfuro di sodio, il silicato di soda si cangia in solfuro, se pure la temperatura è bastevole; poi pel concorso dell'aria, generandosi iposolfito di soda, producesi l'oltremare azzurro.

Finalmente l'autore di cui esponiamo la sentenza reputa egli pure che alla produzione dell'oltremare non concorrano la calce, la magnesia, la potassa, il sesquiossido di ferro; nissun prodotto comparabile all'oltremare si conseguisce quando alla soda si sostituiscono la potassa, la calce, la magnesia. L'ossido di ferro non ha influenza sulla produzione dell'oltremare, il quale, siccome d'altronde già vedemmo, può conseguirsi con materiali assolutamente privi di ferro.

§ 1484. — La fabbricazione dell'oltremare venne pure studiata da Habich (1), di cui esporremo in poche parole il procedimento.

Si prende argilla bianca pura quanto è possibile, e colla levigazione si purifica dalla sabbia che vi si può trovare mescolata, poi si secca e si tritura in polvere sottilissima. Si fa quindi mescolanza di 10 parti di tale argilla, 22 parti di solfato di soda deacquificato e puro da ossido di ferro, 3 parti di fiori di solfo, 3,5 parti di colofonia. Questo miscuglio s'introduce entro vaso di terra refrattaria che

(1) *Technologiste*, pag. 413. 1856.

poi si chiude con un coperchio, e si pone a cuocere in un forno da mattoni. La cottura dura 3 giorni. Il calore dev'essere tale che la materia si agglomeri e si avvalli. Togliesi il vaso dal forno, e dopo raffreddamento si rompe: la materia che se ne estrae è ridotta in polvere grossa, e calcinata in un forno a riverbero finchè più non se ne sprigionino vapori d'acido solforoso. La polvere calcinata si liscivia (le acque di lisciviazione possono per evaporazione ridonare solfato di soda). La polvere residua è di colore verde-azzurro: essa si bagna con acqua e si tritura sotto macina di pietra quarzosa, poi è diluita con acqua e levigata: la polvere grossolana residua è ancor macinata e nuovamente levigata. Si ottiene così una polvere tenuissima che ancora più volte si lava con acqua, poi si raccoglie sur un filtro. Essa deve presentare un colore verde-azzurro, pallido sì, ma puro. Questa si carica in un cilindro di ferraccio collocato orizzontalmente in un forno, e munito di aperture alla sua parte superiore per le quali s'introduce la materia da calcinarsi, e di un agitatore a palette che si aggira intorno ad un asse orizzontale che passa pei centri dei due fondi del cilindro. La materia è setacciata con un setaccio finissimo: poi se ne carica fino a metà il cilindro, e per 100 parti di essa le si aggiungono 6 parti di fiori di solfo. Si scalda il cilindro: tosto che il solfo si accende, si scema il fuoco, e si pone vivamente in moto l'agitatore; dopo qualche tempo si aggiungono ancora 3 parti di solfo, si scalda nuovamente in modo da mantenervi un dolce calore, e dando accesso libero all'aria nell'interno del cilindro, si agita la materia finchè essa abbia raggiunta la tinta azzurra più intensa.

La descrizione sommaria di questo procedimento, dataci dal signor Habich, sarebbe in accordo coll'opinione espressa da Wilkens (§ 1483) sulla composizione dell'oltremare verde e dell'azzurro. La colofonia infatti ed il solfo che si calcinano coll'argilla o col solfato di soda debbono ridurre una parte di questo in solfuro, che combinandosi col silicato di soda che si forma contemporaneamente e col silicato di allumina, genera oltremare verde: il quale poi sceverato per le lavature dal solfato di soda superstite, si cangia nell'ultima operazione in oltremare azzurro per l'azione combinata del solfo e dell'ossigeno.

§ **1485.** — A compimento di queste notizie intorno all'oltremare, daremo qui un sunto d'una memoria del sig. Gentele (1) sulla fabbri-

(1) Vedi *Technologiste*. 1857.

cazione di questo prodotto, accennando agli apparecchi dei quali egli fa uso a tal uopo.

Le materie prime sono:

1° Un silicato d'allumina, come terra da porcellana (caolino) pura per quanto si può, specialmente da sesquiossido di ferro; sceglìesi terre la cui composizione più si approssima alla formola $Al^2O^3,2SiO^3$: esse si preparano colla levigazione, operazione a cui esse dispongonsi talvolta colla triturazione sotto macine, talvolta anche con una leggera torrefazione.

2° Solfato di soda puro quanto si può, non acido, non contenente nè ferro, nè ossido di piombo, nè calce, poi deacquificato per mezzo di una calcinazione, e ridotto in polvere tenuissima colla triturazione.

3° Carbonato di soda puro, anidro, polverizzato esso pure.

4° Solfuro di sodio; si adopera o sciolto nell'acqua, o secco e ridotto in polvere (1).

5° Solfo in canna, polverizzato sotto macine.

6° Carbone. Può servire il carbone di legno od il litantrace. Se si adoperi il secondo, d'uopo è sceglierlo grasso, e quanto si può, povero di materie terrose (ceneri). Il carbone (qualunque esso sia) dev'essere ridotto in polvere sottile e setacciata.

Le materie suindicate, destinate tutte, od alcune solamente, alla preparazione dell'oltremare, debbono essere insieme mescolate con molta accuratezza, il che si fa nella più acconcia maniera, ponendole in un medesimo recipiente, agitandole con una spatola, poi setacciandole insieme a refratte dosi, rimescolandole ancora, ecc.

Talvolta al caolino si aggiungono soluzioni di solfato di soda, solfuro di sodio e carbonato di soda con cui quello s'impasta: è mestieri che le soluzioni abbiano concentrazioni conosciute, e se ne impieghi un volume che rappresenti la esatta proporzione della sostanza sciolta. Il miscuglio in tal caso è seccato e leggermente torrefatto in un forno, triturato, passato al setaccio, e rimescolato più volte, poi vi si aggiungono gli altri ingredienti.

Condizioni della buona riuscita della preparazione dell'oltremare sono:

(1) È quel solfuro di sodio, che si ricupera sciolto nell'acqua, per la lisciviazione dell'oltremare verde.

1° Che la soda (solfato o carbonato che sia) intervenga in proporzione tale, che possa saturare la metà dell'acido silicico.

2° Che la soda ed il solfo siano in tali proporzioni che possano generare bisolfuro o polisolfuro di sodio.

3° Che dopo la separazione dell'oltremare verde, resti ancora monosolfuro di sodio.

Le proporzioni di ingredienti impiegate nelle fabbriche d'oltremare sono rappresentate dal seguente quadro:

	1	2	3
Caolino (secco) . . .	100	100	100
Solfato di soda anidro .	83 a 100	»	41
Carbonato di soda anidro	»	100	41
Carbone	17	12	17
Solfo	»	60	13

L'operazione più importante è la calcinazione del miscuglio. Vuolsi temperatura molto elevata, e riscaldamento regolare della materia, la quale dev'essere quanto più si può difesa dal contatto dell'aria. La calcinazione si fa entro crogiuoli preparati con argilla refrattaria e provveduti di coperchio piano (fig. 350). Usansi spesso specie di cassole lavorate al tornio, aventi diametro di 15 o 16 centimetri, altezza di 8 o 10 centimetri. Queste ripiene di miscuglio si dispongono le une sulle altre, in guisa che il fondo dell'una serva di coperchio a quella che le sta sotto; quella che sta al sommo riceve un coperchio suo proprio.

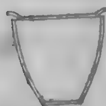


Fig. 350

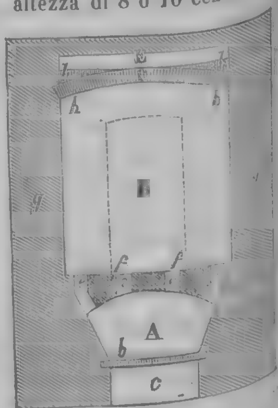


Fig. 351

La forma dei forni che meglio si convengono per la preparazione dell'oltremare è rappresentata dalle figure 351, 352 e 353, delle quali la prima mostra lo spaccato verticale nel verso della larghezza; la seconda lo spaccato longitudinale, e la terza lo spaccato orizzontale a livello del suolo del forno. A, è il focolare munito di graticola b, e di ceneraio in c; d è

porta per cui s'introduce il combustibile, *eee* sono canali pei quali la fiamma passa dal focolare nell'interno del forno B; le cui pareti *g g* hanno ragguardevole spessezza, ed il cui pavimento o suolo *f f* mostra le aperture *e e e*, le quali possono a volontà restringersi col mezzo di cunei d'argilla cotta. C è un'ampia apertura per la quale si carica il forno; durante la cottura essa sta chiusa da un muricciuolo

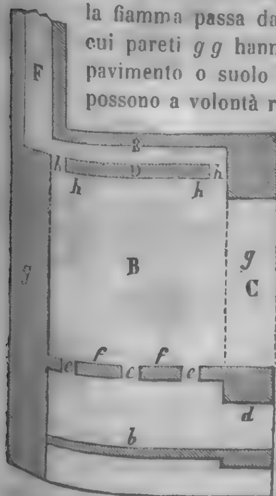


Fig. 352

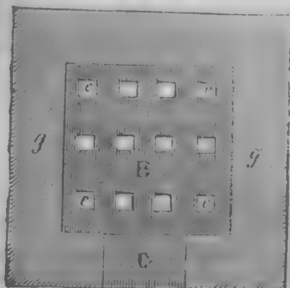


Fig. 353

di mattoni refrattarii. D è una vôlta che chiude in alto la capacità del forno: essa ha ai suoi quattro angoli altrettante aperture *h h*, per le quali la fiamma esce per lanciarsi nel cammino orizzontale E, da cui essa è condotta, vuoi nel cammino verticale F, vuoi sotto caldaie evaporatrici, che così ricevono il calore perduto del forno (1).

Il miscuglio delle materie da calcinarsi s'introduce nei crogiuoli, e vi si comprime fortemente con un pestello. I crogiuoli muniti del loro coperchio si dispongono nel forno gli uni sugli altri, talchè ne risultino come tante colonne, le quali giungono per altezza quasi al vôlto del forno, e che liberi lasciano tuttavia i canali *ee*. Fatta la carica del forno, si chiude con muro la porta C, e si comincia il fuoco. Questo, dolce in principio, deve portarsi a tale che i crogiuoli diventino bianchi di fuoco. Un foro praticato nel muro di chiusura della porta C permette di riconoscere se tal limite si sia raggiunto. La durata del

(1) Giova avere in un'officina un forno di forma identica a quella del descritto, ma più piccolo, per eseguire saggi sopra le argille che si destinano alla fabbricazione dell'oltremare.

fuoco varia da 7 a 10 ore. Può adoperarsi qualunque combustibile, legno, litantrace, torba di buona qualità. Terminata la cottura, si abbandona il forno chiuso al raffreddamento, quindi tolto il muro di chiusura in C, se ne estraggono crogiuoli, ai quali se ne sostituiscono altri per una nuova operazione.

Nei crogiuoli si trova una massa agglutinata, avvallata, di colore bigio, o verde-giallastro. I crogiuoli s'immergono entro acqua (che può aver già servito a lavatura di prodotto preparato in altre operazioni) e vi si lasciano per qualche tempo. La massa ch'essi contengono si scioglie: la soluzione è versata entro una vasca o tinozza, insieme alla massa staccatasi dai crogiuoli, la quale consiste in una materia spugnosa: l'acqua di lavatura non si rigetta: essa è una soluzione di solfuro di sodio.

Il residuo insolubile nell'acqua si macina, poi nuovamente ed a più riprese si lava con acqua, quindi si raccoglie sopra filtri, e finalmente si macina ancora a secco, e si setaccia. Questo prodotto è l'*oltremare verde*, il quale si può porre in commercio quale è, ovvero convertirsi in oltremare azzurro coll'operazione che tra poco descriveremo.

La conversione dell'oltremare verde in azzurro si fa col calcinar quello in mescolanza con solfo. L'accesso dell'aria è necessario, il solfo deve ardere e convertirsi in acido solforoso: una parte del sodio deve ossidarsi e generare solfato di soda. Resta il solfo dell'oltremare verde combinato a minor proporzione di sodio.

Nelle officine di Germania questa operazione si fa entro cilindro di ferro, orizzontalmente disposto in un forno e munito di agitatore: vi si introduce la materia da calcinarsi vuoi per aperture praticate nel lato superiore del forno, vuoi per un'apertura di cui è provveduto il cilindro dalla parte che guarda l'operatore (§ 1484). La carica del cilindro è di 12 o 15 chilogr. d'oltremare verde per ogni operazione. Dopo l'introduzione della materia, si fa un fuoco dolce, e si pone in moto l'agitatore, per ottenere un riscaldamento uniforme. La temperatura deve giungere a tal segno che il solfo gettato entro il cilindro spontaneamente s'infiammi: allora si aggiunge all'indicata quantità di oltremare verde $^1/_2$ chilogr. di solfo in polvere e si fa rotare l'agitatore, lasciando alquanto libero accesso all'aria affinchè il solfo possa bruciarsi. L'agitazione si continua finchè vapori di solfo più non si svolgano, poi con un cucchiaio di ferro a lungo manico si prende

alquanto della materia calcinata, e se ne esplora il colore: ordinariamente, dopo questa prima solforazione, essa ha tinta verde-azzurra. Si ripete l'operazione medesima coll'addizione della stessa quantità di solfo, finchè la tinta riesca azzurra pura. Quando questo scopo si è raggiunto, ogni ulteriore calcinazione con solfo riuscirebbe più dannosa che utile.

È pratica di taluno di triturare o lavare l'oltremare tra una solforazione e l'altra: queste ripetute operazioni hanno il vantaggio di dare maggiore uniformità alla tinta del prodotto.

Nelle officine francesi la solforazione si fa entro un forno a muffola, in cui la materia si calcina, senza venir tocca dai prodotti della combustione. Le figure 354, 355 e 356 rappresentano, la prima lo

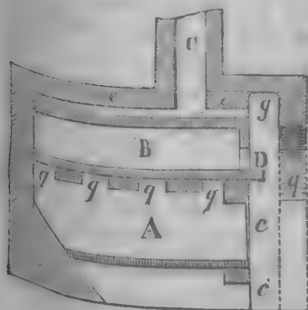


Fig. 354

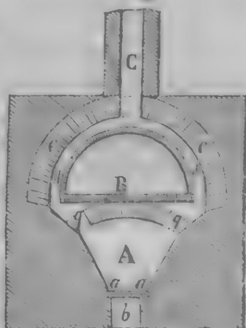


Fig. 355

spaccato verticale nel verso della lunghezza del forno, la seconda lo spaccato verticale nel verso della larghezza, la terza la sezione orizzontale a livello del suolo del forno.

A, è il focolare, munito di graticola in *aa* e di ceneraio in *b*. B è il suolo del forno, sostenuto da un vôlto basso, in cui sono lateralmente scolpiti i canali *q q*, pei quali passa la fiamma del focolare: sul piano B, si eleva e si appoggia il vôlto *dd* semi-cilindrico; *ee* è il vôlto del forno; resta pertanto tra questo e la faccia esterna di *dd* uno spazio che inferiormente comunica colle aperture *qq*, e superiormente si apre nel cammino C. La parte anteriore del forno ha un'apertura D munita di porticina *f* a modo di saracinesca, la quale può aprirsi

più o meno, a volontà dell'operatore. Sovrasta alla porta stessa la cupola g, la quale comunica col cammino C, e serve alla eliminazione del vapore di solfo, o meglio dell'acido solforoso che si svolge durante la calcinazione. Tutte le parti di questo forno le quali debbono sentire l'azione diretta del fuoco, sono costrutte con mattoni refrattarii. Il suolo dev'essere fatto con mattoni puliti e resi perfettamente piani

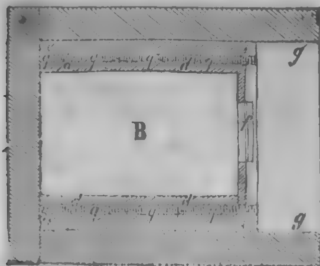


Fig. 356

fregandoli l'uno sull'altro. Si carica la muffola spargendo sul suo pavimento uno strato di oltremare alto 4 o 5 centimetri: poi si chiude la porta e si fa fuoco, finchè alquanto solfo che si getti nella muffola spontaneamente si accenda; a tal punto si comincia la solforazione, la quale si eseguisce, come già dicemmo altra volta, gettando sull'oltremare alquanto solfo con una piccola pala, poi agitando quello e rimescolandolo con un riavolo uncinato di ferro, mentre la porta si tiene tanto quanto è possibile bassa, perchè l'afflusso dell'aria riesca moderato. Si continua questa operazione finchè il prodotto abbia acquistato il colore vivace azzurro che vi si desidera. A questo punto si apre la porta, e col riavolo si fa cadere l'oltremare entro una cassetta di ferro in cui si raffredda. Il prodotto così ottenuto è ancora assoggettato ad una lavatura, poi raccolto su di un filtro, si porta a secchezza, e si fa passare per un setaccio: l'acqua di lavatura scioglie solfato di soda che si può ancora ricuperare. La lavatura dev'essere accurata, affinchè l'oltremare non si aggrumi spontaneamente nei barili nei quali si conserva.

§ **1486.** — L'oltremare proveniente da buona preparazione ha colore azzurro schietto, con gradazioni tuttavia che accennano ora al rosso, ora al verde. Prende tinta più scura quando si umetta con acqua. È materia indifferente: insolubile nell'acqua, nell'alcool, negli olii e nelle vernici: resiste all'azione degli alcali, dell'ammoniaca, dell'acido solforoso, dell'allume e degli acidi deboli (1). Il

(1) L'inalterabilità in contatto delle soluzioni d'allume e dell'acido acetico, specialmente se concentrato, non è proprietà di tutti gli oltremari: alcuni (tuttochè di

calore moderato non lo guasta, solo il calore rosso lo distrugge. Lodasi, perchè fa lavoro più proficuo, l'oltremare dotato di poca densità ed in polvere sottilissima. L'insolubilità di questo colore restringe la sfera delle sue applicazioni alla pittura, all'arte del coloraio, del verniciatore, all'azzurreggiamento delle tele, della carta, alla fabbricazione delle carte dipinte, ecc., nelle quali si adopera come colore a corpo. Tuttavia si applica questa materia di tinta così ricca all'impressione delle tele, con mordenti preparati mercè l'albumina od altra materia coagulabile che aderisca alla tela, siccome vedremo in altra occasione.

§ 1487. — **Saggio dell'oltremare.** — Poichè la bontà e bellezza dell'oltremare consiste specialmente nella intensità e perfezione della sua tinta, dalla quale dipende il più o meno utile impiego che se ne fa, ad esempio nell'azzurreggiare la carta o le tele bianche, perciò il sig. Guimet di Lione propose pel saggio di questo prodotto il mescolarlo con una materia polverosa e schiettamente bianca, ed in proporzione determinata, ed osservare l'intensità maggiore o minore della tinta che ne risulta. La qual maniera di operare non dà certamente un criterio assoluto della forza colorante di un oltremare, ma serve appuntino a porre in evidenza quale tra due o più oltremari meriti la preferenza per ricchezza di colore. Pertanto il sig. Guimet pesa dei diversi oltremari da saggiarsi 1 decigramma per ciascuno: d'altra parte egli prende altrettanti pesi di 6 decigrammi di creta preparata e bianchissima (*blanc de Meudon*), indi fa mescolanza degli oltremari pesati colle quantità accennate di 6 decigrammi di bianco per ciascuno. La mescolanza si fa a secco sopra una lastra di marmo o su di un foglio di carta bianca, e col soccorso d'una lamina flessibile d'acciaio fatta a modo di spatola, quale è quella di cui si valgono i pittori per mescere colori sulla tavolozza. Così operando riesce facile, dall'ispezione dei miscugli nei quali il colore è affievolito, riconoscere quale degli oltremari sia più colorante, e qual meno; oltracciò, quando due oltremari in questo primo esperimento si siano riconosciuti d'intensità diversa, potrà il più ricco portarsi ad avere la medesima gradazione che si osserva nell'altro, coll'aggiungervi maggior copia di bianco. Chiaro apparisce che la quantità di bianco che si dovrà impiegare

bella tinta) non reggono a tali reagenti, ed o si scolorano, o prendono colore sbiadato volgente al bigio.

per ottenere l'intento, sarà in ragione diretta del potere colorante dell'oltremare, e che quello che richiede, ad esempio, 12 decigrammi di bianco per dare un miscuglio di tinta eguale a quella che un altro dà con soli 6 decigrammi, avrà un potere colorante doppio di quello che compete all'altro a cui si paragona.

§ **1488.** — Al procedimento descritto si rimproverò dal sig. Bercheim (1) la necessità di pesare con esattezza piccole quantità di materia: operazione sempre delicata; poi la incertezza della testimonianza dei nostri sensi, e la difficoltà di giudicare della maggiore o minore intensità di tinte, spesso poco distanti l'una dall'altra. Finalmente si osserva che il descritto procedimento non può disvelare le falsificazioni che spesso si fanno col mezzo dell'azzurro di cobalto od altra materia azzurra, od anche di sostanze bianche per le tinte più chiare. Il chimico citato propone di procedere nel saggio dell'oltremare come siam per dire. Egli prende le mosse da questo principio, che l'intensità della tinta di un oltremare è in proporzione dei solfuri che vi si contengono; che questi solfuri sono scomponibili dagli acidi, e perciò la loro proporzione può essere indicata dalla quantità di un acido che si richiede per portare compiuto scoloramento in un peso determinato di oltremare (2). Adopera l'autore a tal uopo l'acido solforico di densità 1,848, diluito con 10 volte il suo peso d'acqua. Egli pesa poi 3 grammi, ad esempio, d'oltremare di diverse qualità, e pone queste prese ciascuna in un bicchiere da esperienze, poi versa sovr'esse a goccie a goccie l'acido allungato, tenendo conto del numero delle goccie, e fermandosi a quel punto a cui la materia saggiata si mostra privata compiutamente del suo colore azzurro: la reazione è accompagnata da svolgimento d'acido solfidrico. Durante l'addizione dell'acido è indispensabile precauzione l'agitare continuamente la materia perchè la reazione avvenga su tutti i suoi punti ad un tempo. Sperimentando sopra parecchi oltremari, si troverà che non tutti esigono la stessa proporzione d'acido solforico, e che questa è in ragione della loro bellezza ed intensità di colore.

L'autore accenna inoltre alla possibilità di riconoscere con questo

(1) *Technologiste*. 1852.

(2) L'autore opina che l'azzurro d'oltremare debba il suo colore al solfuro di sodio ed al solfuro di ferro. Vedemmo che questa opinione, giusta in parte quanto al primo solfuro, è falsa pel secondo.

saggio medesimo la presenza dei carbonati nell'oltremare, giacchè essi danno acido carbonico, con una effervescenza assai più gagliarda di quella che si cagiona dall'acido solfidrico che naturalmente si estrica dall'oltremare di buona qualità.

§ 1489. — Trattando oltremare del commercio con alquanto acido cloridrico, si può riconoscere se esso sia mescolato con materie coloranti estranee, per esempio smaltino, azzurro di Berlino, indaco, azzurro di Thenard. Infatti questi colori resistono all'acido cloridrico, che prontamente scompone l'oltremare scolorandolo (1). L'azzurro di Berlino inoltre si riconosce per la sua proprietà di scomporsi, per l'azione degli alcali, prendendo il colore rosso-bruno del sesquiossido di ferro.

§ 1490. — Quanto al saggio degli oltremari, dobbiamo ancora accennare le osservazioni di Prukner, dalle quali risulterebbe che l'oltremare si scompone e si scolora quando lo si scalda in una corrente di gas idrogeno. Secondo questo chimico, l'oltremare resiste alla prova indicata per tempo tanto più lungo, quanto migliore è la sua qualità. Un oltremare naturale di bellissimo aspetto potè essere scaldato per 2 ore in una corrente di gas idrogeno senza perdere compiutamente il suo colore azzurro; un oltremare artificiale di ottima qualità sostenne per mezz'ora la prova, poi si scolorò, mentre dopo brevissimo tempo fu scolorato un oltremare di qualità inferiore. Le sperienze di Prukner, che così di volo abbiamo accennate, avrebbero maggior valore, se l'autore avesse detto a qual temperatura egli portasse il tubo in cui faceasi reagire l'oltremare coll'idrogeno; perciocchè lo scoloramento deve certamente riescire più o meno pronto secondo che più o meno intenso è il riscaldamento.

§ 1491. — A compimento di quanto dicemmo intorno ai saggi dell'oltremare artificiale, riferiremo in poche parole quanto propose a tale riguardo il sig. Buchner (2).

Un oltremare, per quanto di buona preparazione, non resiste all'azione prolungata di una soluzione di allume a caldo. Non tutti gli oltremari sono egualmente proclivi ad alterarsi in contatto con la soluzione indicata, la quale perciò, purchè adoperata con certi riguardi, può dare indicazioni utili alla pratica tecnica. L'autore pertanto sug-

(1) Vedi Memoria del sig. Dippeel. *Technologiste*. 1854.
(2) *Technologiste*. 1855.

gerisce pei saggi dell'oltremare le seguenti norme. Si pesano gr. 0,05 di diversi oltremari i quali vogliosi paragonare. Ciascuna presa è posta in un bicchiere da sperienza e contronotata da un numero. Su ciascuna si versa una misura (la stessa per tutte) di una soluzione fredda di allume, e tosto si agita la mescolanza. Dopo alcuni minuti od alcune ore, talvolta alcuni giorni, si può facilmente riconoscere dove l'alterazione della tinta azzurra fece più rapidi progressi, e perciò quale degli oltremari mostra maggiore e quale minore resistenza. L'esperienza si può accelerare, immergendo i bicchieri contemporaneamente nell'acqua calda. Questo modo di sperimentare serve specialmente pei direttori di cartiere ad indicare come si comporterà l'oltremare nell'azzurreggiamento della carta, la quale contiene allume nella pasta, e dev'essere sottoposta a riscaldamento nel lavoro delle macchine che la fabbricano.

Questo saggio riescirà più decisivo pei fabbricanti da carta, se a vece di una pretta soluzione di allume s'impiegherà una soluzione di colla forte e di allume ad un tempo, concentrata a segno che col raffreddamento si rappigli in gelatina.

Quanto al valore dell'oltremare, come materia colorante, il signor Buchner lo determina con un procedimento che poco si scosta da quello del sig. Guimet; egli pesa gr. 0,05 di oltremare e lo mesce con 1 gr. di una materia polverosa schiettamente bianca, qual la cerusa, lo spato pesante, la lenzinite (argilla bianca) o simile, ed osserva la gradazione di colore che ne risulta. Eseguendo quest'operazione sopra parecchi oltremari, egli giudica del loro comparativo valore. L'autore finalmente suggerisce ai fabbricanti alcuni saggi coi quali riconoscere se un oltremare abbia grana fina, se si presti alla lisciatura, se aderisca convenientemente alla colla: i quali saggi tornano utili specialmente a chi deve valersi di questo preparato nella fabbricazione delle carte stampate o dipinte.

Vetri.

§ **1492.** — Da quanto dicemmo nel vol. I di questo Manuale al § 328 e seg., e nel vol. II ai §§ 446 e 495, risulta essere facil cosa il combinare per via secca l'acido silicico con le basi gagliarde, la potassa, la soda ad esempio, ed ottenere composti ai quali si dà il

nome di *silicati*. Vedemmo pure che la natura ci presenta in alcuni suoi prodotti del regno inorganico silicati, nei quali l'acido silicico trovasi combinato a due basi distinte (silicati doppi), tali sono i feldspati (§ 651 e seg.). Vedemmo inoltre (§ 322) come l'acido borico possa esso pure, per via secca, combinarsi insieme colle basi, e generare borati, comportandosi nelle sue reazioni in modo assai somigliante a quello dell'acido silicico.

Sopra questi fatti si fonda la fabbricazione di quei prodotti dell'arte, che con nome generico chiamansi *vetri*, i quali tutti sono combinazioni d'acido silicico (spesso anche d'acido borico), colle basi salificabili, potassa, soda, calce, magnesia, barita, ossidi di piombo, stagno, ferro, manganese, ecc.

§ 1493. — I silicati più o meno complessi, dei quali l'arte si avvantaggia, formansi tutti sotto l'influenza di temperatura elevata, la quale, determinando la combinazione dei loro componenti, porta il prodotto che ne emerge ad uno stato di più o meno perfetta fusione. Col raffreddamento essi s'induriscono, ma prima di giungere a compiuta solidità si fanno vischiosi e tenaci, talchè riesce possibile il trarli in fili anche sottilissimi, il soffiarli in cilindri, in sfere, ecc. Solidificati compiutamente essi presentansi come una massa per lo più trasparente, spesso incolora, frequentemente colorata (secondo la natura dei componenti), fragile, inattaccabile entro certi limiti dall'aria, dall'acqua ed altresì da parecchi reagenti chimici.

Queste proprietà, così sommariamente esposte, danno ragione delle applicazioni frequentissime delle materie vetrose nel nostro vivere sociale, e dei frequentissimi ed incalcolabili sussidi ch'esse prestano ai cultori delle scienze naturali, le quali sarebbero ancora allo stato d'infanzia se non si fosse puranche svolta e perfezionata mirabilmente l'arte del fabbricare e del lavorare i vetri. Senza questi materiali la fisica, la chimica, la storia naturale, l'astronomia, tutte le scienze che esigono l'uso di strumenti ottici, sarebbero ancora nei loro primordii.

§ 1494. — Non è nostro intendimento tessere la storia del vetro, e rintracciare l'epoca della sua prima scoperta, la quale d'altronde sembra nascondersi quasi dietro il velo dei tempi favolosi. Certo è che l'uso del vetro, sia per farne vasi o strumenti della vita domestica, sia per adornamento delle abitazioni o delle persone, risale ad epoca remotissima. Sidone ed Alessandria ebbero le loro officine, nelle quali si preparava il vetro e si lavorava in ogni maniera, col tagliarlo,

pulirlo, colorirlo, indorarlo, ecc. Gli antichi monumenti romani, i sepolcri degli Egizii offrono non dubbi argomenti della conoscenza dell'arte vetraria, la quale dall'Oriente fu più tardi trasportata a Venezia, dove sorsero le fabbriche di Murano, ancora al presente rinomatissime. Più tardi ancora l'arte medesima si diffuse alla Boemia, alla Francia, all'Inghilterra. Ma se l'arte del comporre e lavorare il vetro era già conosciuta presso le prime nazioni che s'incivilirono, recentissima d'altra parte è la conoscenza della natura chimica di questo prodotto, la quale solo potè venire intesa dopo che si riconobbe nella selce un acido capace di contrarre, per via secca, combinazioni cogli ossidi metallici.

§ **1495.** — L'arte nel fabbricare i vetri imita quanto fece la natura nel regno minerale alloraquando produsse quelle masse immense di silicati moltiplici che costituiscono le rocce di formazione ignea; essa pone cioè l'acido silicico in reazione con parecchi ossidi metallici o loro composti, e determina la combinazione del primo coi secondi mercè una conveniente elevazione di temperatura. Se non che l'arte deve evitare che avvenga ciò che in natura pressochè costantemente si avverò, che cioè i silicati col lento raffreddarsi prendessero struttura cristallina. Il vetro debb'essere amorfo, ed è questa condizione essenziale perchè esso mantenga la sua trasparenza (1). Vedremo come in circostanze speciali il vetro stesso prenda struttura cristallina.

Nella preparazione delle varie maniere di vetri adopransi i seguenti materiali:

§ **1496.** — **1° Il quarzo od acido silicico.** — Usasi rare vòlte il quarzo ialino o cristallo di rocca: più sovente il quarzo amorfo (§ 329), ora la pietra focaia, ora le sabbie quarzose purissime per le specie di vetro più ricercate: pei vetri di minor conto s'impiegano sabbie meno pure, le quali tuttavia si preparano per lo più col mezzo della lavatura, affine di separarne ed eliminarne le materie terrose ed anche organiche che esse contengono. Calcinansi talvolta le sabbie, colla quale operazione vi si distruggono le materie d'origine organica. Pei vetri verdi e di poco prezzo servono sabbie comuni, tuttochè conten-

(1) Alcuni silicati, fusi, e prontamente raffreddati, si mostrano in natura amorfi e trasparenti, perciò analoghi al vetro; tali sono le ossidiane, le quali provengono da feldspati o rocce feldspatiche portate a liquidità per opera del calore in seno alle materie di eruzioni vulcaniche, e prontamente solidificate.

gano alquanta allumina, ed insieme calce, ossido di ferro, materiali i quali danno maggiore fusibilità al prodotto. L'allumina, se in grande proporzione, renderebbe il vetro poco fusibile. La presenza del sesquiossido di ferro, in proporzione alquanto ragguardevole, rende il quarzo inetto alla preparazione di quei vetri che vogliorsi affatto incolori. Sabbie o quarzi ferruginosi potrebbero privarsi di ferro con lavature d'acido cloridrico, le quali tuttavia si evitano per lo più perchè troppo costose.

Il quarzo amorfo che si rinviene in grandi masse, come pure la pietra focaia che la natura presenta in noccioli od arnioni di mole ragguardevole e di gran durezza, si preparano alla divisione meccanica collo scaldarli a calore rosso in un forno a riverbero, e portarli quindi rapidamente entro acqua fredda; per tale repentina mutazione di temperatura le masse dure e resistenti si rendono fragili, talchè senza difficoltà si riducono in polvere; operazione questa che poi si compie con macine. Spesso a forte calore e rapido raffreddamento si sottopongono le sabbie stesse, di grana alquanto grossa, perchè possano ridursi a maggior sottigliezza colla triturazione (1).

§ 1497. — 2° **La calce.** — Puossi adoperare all'uopo tanto il carbonato di calce quanto la calce caustica, vuoi di recente preparata, vuoi sfiorita e lasciata in contatto dell'aria. Pei vetri incolori richiedesi che la calce o la pietra calcare non contengano, per quanto puossi, ossido di ferro. Debbono evitarsi le calci magnesiache (dolomiti) e le idrauliche (contenenti notevoli proporzioni di silicato di allumina); quelle e queste rendono difficile la fusione del vetro. Meglio è servirsi di calce già cotta che di pietra calcare, la quale, cruda, può contenere materie d'origine organica (parecchie pietre calcari sono bituminose). Giova la calce sfiorita all'aria, la quale è a tal grado di divisione a cui difficilmente si giunge per opera di meccanismi.

La calce dà al vetro notevol grado di fusibilità, il rende meglio capace di reggere a variazioni di temperatura, e più facile a tagliarsi

(1) Nel nostro paese si adopera nella fabbricazione del vetro il quarzo amorfo che si rinviene nel letto di parecchi torrenti che precipitansi dalle Alpi. Esso quarzo contiene piccola proporzione di ferro. Alcuni pezzi ne sono pressochè compiutamente esenti. I fabbricanti di vetri e cristalli presso a Parigi impiegano sabbie quarzose provenienti da Fontainebleau, le quali sono di sorprendente bianchezza, ed ora sono di puro quarzo, ora contengono eziandio calce.

dal diamante. Una giusta misura vuolsi tenere nell'impiego di questa base, la quale, se eccede, può separarsi dal vetro dopo la fusione, e dargli opacità ed aspetto lattiginoso. Troppa calce può nuocere ai crogiuoli, i quali ne vengono facilmente corrosi.

§ **1498.** — 3° **Le ceneri di legno.** — Dicemmo a suo tempo (§ 1239) contener queste carbonato di potassa, calce, carbonato di calce, silicati di potassa, di calce, ecc.: esse si adoprano pertanto siccome materie vetrificabili nella preparazione dei vetri. Spesso anche, pei vetri più comuni, s'impiegano le ceneri già lisciviate, le quali contengono tuttavia ancora alquanto carbonato di potassa, misto a silicato di potassa e di calce.

§ **1499.** — 4° **La potassa.** — Usasi la potassa purificata (carbonato di potassa) per le sorta di vetro più pregiate. Giova che ne siano eliminati il solfato ed il cloruro di potassio, che meno facilmente si vetrificano che il carbonato.

§ **1500.** — 5° **La soda, o carbonato di soda naturale od artificiale.** — Si adopera questo prodotto greggio pei vetri più comuni; purificato con ripetute cristallizzazioni pei vetri più pregiati. Opera a modo della potassa siccome fondente.

Tanto il carbonato di potassa quanto quello di soda si scompongono sotto l'influenza dell'acido silicico; l'acido carbonico si disperde. Giova rammentare essere l'equivalente della soda (387) minore di quello della potassa (589); doversi perciò quella sostituire a questa nella ragione dei numeri accennati, quando si abbia a saturare una determinata proporzione d'acido silicico. Se si adoprino i carbonati alcalini menzionati, non portati a purezza, dovrassi sempre riconoscerne il titolo alcalimetrico, per poterne moderare convenientemente la proporzione.

§ **1501.** — 6° **Il solfato di soda ed il solfato di potassa.** — Questi due sali possono sostituirsi ai carbonati delle due basi: è d'uopo tuttavia mescolarli con alquanto carbone, con cui reagendo a temperatura elevata, essi soffrono riduzione e si convertono in solfiti od iposolfiti, che facilmente si scompongono dall'acido silicico, con isvolgimento d'acido solforoso. Senza addizione di carbone potrebbe l'acido silicico scomporre i solfati di soda e di potassa; ma questo effetto non si conseguirebbe che mercè un tale riscaldamento a cui non reggerebbero i crogiuoli, nei quali si opera la fusione. È da avvertire non doversi eccedere nella proporzione del carbone, perchè

il vetro non ne venga oscurato. Pel solfato di soda adopransi 9 % di carbone e 7 % pel solfato di potassa.

§ 1502. — 7° **Il cloruro di sodio o sale marino.** — Di per sè il cloruro di sodio non si scompone per l'acido silicico: a temperatura elevata si volatilizza: i suoi vapori guastano notevolmente la volta dei forni. Si scomporrebbe il cloruro di sodio in soda ed acido cloridrico quando sovr'esso si facesse reagire l'acido silicico ed in pari tempo il vapore acquoso. Usasi mescolanza di cloruro di sodio, carbonato di potassa e calce. Da questo miscuglio emerge un doppio silicato di calce e soda, mentre la potassa si muta in cloruro di potassio, che viene a separarsi alla superficie del vetro in fusione (1). A vece del sale marino si adopera la massa salina che si ottiene dai saponai, coll'evaporare liscivii già impiegati nella fabbricazione dei saponi, e che consiste in una mescolanza di cloruro di potassio, cloruro di sodio e carbonato di potassa.

§ 1503. — 8° **Gli ossidi di piombo.** — Servono nel preparare i vetri piombiferi due ossidi del piombo: il minio ed il litargirio. Questo si vetrifica coll'acido silicico senza alterazione: quello (Pb^3O^4) sotto l'influenza del calore si risolve in litargirio ed ossigeno, il quale opera l'ossidazione di materie straniere, specialmente del carbonio, da cui il colore del vetro verrebbe alterato. Possono agli ossidi summenzionati sostituirsi il carbonato ed il solfato di piombo. Il carbonato di piombo ottenuto per precipitazione (metodo di Clichy: vedi più sotto) ed il solfato di piombo, quale si ottiene dai tintori nella preparazione dell'acetato di piombo, e che per lo più ancora si getta siccome inutile, non solo si vetrificano bene, ma inoltre hanno il vantaggio di non contener rame. Ramiferi e ferriferi sono per lo più il litargirio ed il minio del commercio, e comunicano facilmente al vetro una tinta speciale, che nuoce alla sua bianchezza, specialmente quando gli oggetti che si fabbricano debbono avere ragguardevole spessezza. Gli ossidi di piombo che contengono ossido di stagno ren-

(1) Pare che i migliori risultamenti si siano ottenuti col mescolare

Sale marino	parti	2
Calce	»	3
Potassa (carbonato)	»	4
Silice (sabbia)	»	6

Vedi KNAPP, op. cit., vol. I, pag. 396.

derebbero il vetro lattiginoso. Usasi per lo più, nelle officine che producono vetri pregiati, preparare il minio colla calcinazione convenientemente condotta di piombo esente da metalli stranieri. Giova meglio il minio che il litargirio perchè grandemente diviso, si presta più del litargirio a perfetta mescolanza. Una eccedenza d'ossido di piombo comunica facilmente al vetro una tinta giallognola.

I vetri contenenti piombo sono più densi, meno fragili, più teneri e facili a lavorarsi, più fusibili che quelli che non sono piombiferi.

§ **1504.** — 9° **L'ossido di zinco.** — L'impiego di questo ossido metallico nella fabbricazione dei vetri in sostituzione dell'ossido di piombo è cosa che solo si tentò da pochi anni (1). Sostituendo l'ossido di zinco all'ossido di piombo, ed acido borico ad una parte dell'acido silicico, si ottennero prodotti, i quali si giudicarono grandemente acconci alla costruzione degli strumenti ottici. Il vetro zincifero è più duro del piombifero, ed è meno fusibile.

§ **1505.** — 10° **L'acido borico.** — Già conosciamo questo corpo e le sue proprietà (§ 320 e seg.), tra le quali specialmente quella di disciogliere e vetrificare per mezzo della fusione gli ossidi metallici. Per questa proprietà esso viene ora introdotto nella pasta di alcuni vetri.

§ **1506.** — 11° **Il solfato di barita o spato pesante.** — È impiegato da alcuni fabbricanti di vetri comuni, come, ad esempio, il vetro da bottiglie. Il silicato di barita, combinato a silicato di soda, dà un vetro fusibile, e facile a lavorarsi, quasi altrettanto che il vetro piombifero.

§ **1507.** — 12° **I silicati naturali.** — Dobbiamo qui aggiungere che parecchi silicati naturali sono capaci di prender parte nella composizione dei vetri. Tali sono i basalti, rocce di composizione analoga a quella dei feldspati, di colore variabile tra il nero-azzurrognolo ed il grigio, dure, fusibili a temperatura non molto elevata in un vetro di colore verde-scuro o bruno verde. La *phonolite*, i feldspati diversi, i graniti, le sieniti, le lave volcaniche, ecc., silicati tutti, i quali più o meno si acconciano a fusione, e già di per sè si convertono in masse vetrose (2).

(1) L'officina di Clichy presso a Parigi fu la prima a fabbricare vetri zinciferi. Essa presentò saggi de' suoi prodotti all'Esposizione di Londra ed a quella di Parigi, e riscosse lode grandissima per la bellezza e trasparenza dei medesimi.

(2) In alcuni luoghi (Valenciennes) si adopera, per la fabbricazione di vetri

§ 1508. — 13° **I silicati artificiali.** — Per le qualità di vetro di minor conto si adoprano ben sovente i frantumi di vetro rotto che si raccolgono qua e là da coloro che ne fanno poi materia di modestissimo commercio. Giova assortire questi vetri almeno per riguardo alla tinta se non per la loro composizione: aggiunti alle materie vergini di nuova pasta, ne agevolano la fusione. Egualmente si adoprano nella preparazione dei vetri comuni quelle masse più o meno considerevoli di vetro, che cadono dai crogiuoli nel focolare del forno durante il lavoro; finalmente le scorie degli alti forni, dei forni a fucina, ecc.; questi prodotti delle officine servono solo alla preparazione dei vetri più comuni, verdi, ecc.

§ 1509. — 14° **L'acido arsenioso.** — Usasi l'acido arsenioso a mescolar colla pasta del vetro affine di scolorarla allorchè è tinta in bruno da materie carbonose. Infatti pel calore esso si scompone in contatto del carbonio, cui cangia in ossido di carbonio: l'arsenico ridotto si sprigiona. Un eccesso d'acido arsenioso farebbe opalescente il vetro.

§ 1510. — 15° **Il nitrato di potassa.** — Opera come l'acido arsenioso ossidando le materie carbonose. Per soprappiù esso fornisce la potassa che si vetrifica.

§ 1511. — 16° **Il biossido di manganese.** — Quest'ossido che si scompone per l'azione del calore, e più ancora sotto l'influenza di un acido (in questo caso è il silicico), posto in contatto con un vetro annerito dal carbone, lo scolora mercè l'ossigeno che gli fornisce. Esso inoltre determina la sopraossidazione del ferro che si trovasse nel vetro allo stato di protossido. Convertito esso pure in protossido

da bottiglie, sabbia o fango marino, la cui composizione è rappresentata dai numeri seguenti:

Silice	44,25
Allumina	13,82
Carbonato di calce	36,28
Sesquiossido di ferro	0,63
Cloruro di sodio } Solfato di soda }	2,25
Materia organica	1,85
Iodio o perdita	0,92
	100,00

si fonde col vetro. Se si eccede nel biossido di manganese il vetro riesce colorato in violaceo. Un vetro colorato in verde da protossido di ferro, si scolora per l'addizione di conveniente dose di biossido di manganese, o prende, se il ferro abbondi, una tinta gialla. Gli antichi chiamarono quest'ossido di manganese il *sapone delle vetraie*. Intorno all'azione scolorante, che esso esercita sul vetro tinto in verde dal protossido di ferro, emise il prof. Liebig un'opinione che ci facciamo debito di accennare. Pensa egli che lo scoloramento del vetro verde non avvenga altrimenti che in virtù di un'azione puramente fisica. È noto infatti che il colore rosso ed il colore verde sono complementari l'uno dell'altro, e che insieme uniti, in rapporto conveniente, ricostituiscono la luce bianca. Ora il protossido di ferro colora in verde il vetro; in roseo per l'incontro lo colora il protossido di manganese. Osserva il celebre Chimico succitato, che se si mescono due soluzioni, una verde di solfato di protossido di ferro, l'altra rosea di solfato di protossido di manganese, si ottiene un liquido perfettamente scolorato, purchè non si ecceda la debita misura nè dell'una nè dell'altra soluzione. In egual maniera pertanto sembra doversi spiegare l'azione decolorante del biossido di manganese, il quale perde del suo ossigeno, e, convertito in silicato di protossido, annulla colla sua tinta rosea la tinta verde del silicato di protossido di ferro (1).

§ **1512**. — I corpi che finora abbiamo accennati sono quelli che essenzialmente concorrono alla formazione del vetro, o che più spesso vi si adoprano. Per colorare in tinte speciali i vetri di lusso, ecc., s'impiegano poi parecchi ossidi metallici, dei quali faremo cenno a suo tempo.

§ **1513**. — I materiali che si destinano alla fabbricazione del vetro ricevono una preparazione preventiva, quella cioè della divisione meccanica: ridotti in polvere sottile col mezzo di macine o di peste, essi si prestano a rapida fusione, e forniscono una massa più prontamente uniforme. Giova inoltre che essi, già mescolati e divisi, si sottopongano a forte riscaldamento prima che s'introducano nei vasi fusorii (crogiuoli). Questa operazione si fa convenientemente in compartimenti speciali dei forni, nei quali si trae partito del calore perduto, o, in altri termini, della fiamma che esce dal compartimento in cui si fa la fusione. Il riscaldamento preventivo dei materiali ha

(1) *Technologiste*. 1855.

parecchi vantaggi: per esso si discaccia l'acqua igroscopica che i materiali stessi contengono o poterono assorbire dall'aria; si dispongono i materiali stessi a più rapida fusione; e finalmente si ovvia all'inconveniente, che facilmente s'incontra quando materie ancor fredde s'introducono nei crogiuoli già fortemente riscaldati, cioè il rompersi questi per la rapida vicenda di temperatura a cui soggiaciono. Usasi in alcune officine il preparare i materiali col mezzo d'una fusione imperfetta, convertendoli così in una massa agglutinata per semi-fusione, che dicesi *fritta* (*fritte* dei Francesi). Il procedere in tal modo ha certamente un vantaggio, quello di rendere meno sensibile la dispersione di quei materiali che il calore intenso che si richiede per la fusione facilmente converte in vapori: in concambio questa operazione preparatoria cagiona non lieve consumo di combustibile, ond'è ch'essa più non si eseguisce che in alcuni casi speciali.

§ 1514. — I vasi nei quali si porta a fusione la pasta del vetro chiamansi crogiuoli. La forma loro è per lo più quella d'un cono tronco, o d'un breve cilindro: talvolta essi hanno forma cilindrica schiacciata, talchè la loro sezione orizzontale risulta un'elissi. Per alcuni usi essi prendono pure la forma di prismi rettangolari; l'altezza, il diametro, la spessezza variano secondo i casi. La temperatura elevatissima a cui i crogiuoli debbono andar soggetti (la quale può ascendere a +12,000°), rende necessaria una scelta scrupolosa dei materiali coi quali essi si costruiscono. Si appropriano alla costruzione dei crogiuoli le migliori argille refrattarie, le quali contengano la menoma proporzione possibile di calce, ossidi di ferro, alcali, ecc. (1). Così fatte argille, oltre al resistere potentemente all'azione del

(1) Argilla da crogiuoli da vetraie, impiegata a Nemours, analizzata da Berthier.

Silice	67.34
Allumina	31.24
Sesquiossido di ferro	1,42
	100,00

In un'altra, impiegata in Boemia, si trovò

Silice	68.16
Allumina	29.17
Sesquiossido di ferro	2,18
Magnesia	0,49
	100,00

calore, vengono pure difficilmente aggredite dai fondenti alcalini che prendono parte nella composizione dei vetri. La pasta pei crogiuoli si fa mescendo intimamente l'argilla cruda e plastica con acqua e con $^1/_3$ od $^1/_5$ del suo peso dell'argilla medesima già stata cotta precedentemente e polverizzata.

Le forme, nelle quali si confezionano i crogiuoli, sono di legno, formate di due valve che possono disgiungersi, internamente coperte con una tela umida. Su questa si applica la pasta argillosa con molta cura, e vi si comprime ed addensa colle mani dandole la spessezza di parecchi centimetri, poi aperta la forma, togliesi la tela e si rimenda, se è d'uopo, la superficie interna del crogiuolo, il quale quindi si pone a seccare all'aria. L'essiccamento spontaneo alla temperatura ordinaria deve durare parecchi mesi: oltracciò i crogiuoli non s'introdurranno nel forno se prima non avranno subito un notevole riscaldamento fino al calore rosso, al che serve per lo più un compartimento del forno stesso che serve alla fusione ed al lavoro del vetro, e che può scaldarsi all'uopo col calore perduto del forno medesimo. La durata dei crogiuoli varia assai secondo la natura delle argille che s'impiegarono per la loro confezione, cioè da 4 settimane a 6 mesi. Quando un crogiuolo si adopera per la prima volta, giova fondervi alquanto vetro in frantumi prima d'introdurvi un miscuglio di materiali non ancora fusi, perciocchè i fondenti che questi contengono (alcali, ossido di piombo) altererebbero prontamente l'argilla. Il vetro in frantumi, fuso nella prima operazione, forma sopra la superficie interna del crogiuolo una specie di vernice, che la protegge dal guasto che i fondenti vi cagionerebbero. Quando un crogiuolo si mostra corroso, o minaccia rottura, è d'uopo toglierlo dal forno, e sostituirgliene un nuovo, già stato convenientemente seccato e scaldato a rosso.

Eguali precauzioni seguir si denno nella costruzione dei forni da vetro. I materiali che vi s'impiegano sono vuoi l'argilla refrattaria, vuoi il grès od il talco, il primo costituito essenzialmente da silice, il secondo da silicato di magnesia. causa della distruzione dei forni da vetro è l'azione che esercitano sovra la loro interna superficie i vapori di potassa e di soda che si svolgono dalle materie in fusione contenute nei crogiuoli. È cosa importante che il forno si costituisca sopra una base secca per quanto è possibile, o si dispongano nelle sue fondamenta canali i quali esportino il vapore acquoso. Le pietre

od i mattoni refrattarii coi quali il forno si costruisce, debbono unirsi insieme non già con cemento calcare, ma con argilla.

I mattoni composti di terra cruda, mista a terra già calcinata e talvolta a sabbia silicea, si adoprano ancora alquanto molli e spalmati di pasta d'argilla, e compressi gli uni sugli altri, si fanno aderenti per guisa che non formino più che una massa sola. Egualmente con argilla si chiudono le fessure che spesso si fanno nelle pareti del forno durante l'essiccazione; questa, come pei crogiuoli, debbe condursi con grande lentezza, ed in guisa che le pareti si restringano uniformemente in tutto il loro ambito. Usasi lasciare per alcuni mesi il forno a spontaneo essiccamento all'aria, e coperto per soprappiù d'una tela grossolana che rallenti l'evaporazione dell'acqua: poi si comincia un blandissimo fuoco in vicinanza dei focolari, quindi sulle graticole stesse, moderandone l'intensità per guisa che solo dopo molte settimane si giunga alla temperatura conveniente per cominciare il lavoro. Quando il forno sia costrutto di pietre (le quali debbono essere preventivamente calcinate od almeno seccate all'aria), un così lento riscaldamento non è indispensabile, tuttochè opportuno per evitare il troppo rapido restringimento dell'argilla impiegata come cemento.

§ 1515. — I crogiuoli scaldati a calore rosso, siccome già fu detto, vengono, roventi, introdotti nella capacità del forno, e quivi collocati l'uno accanto all'altro sopra un ripiano a banco, il quale gira all'intorno del focolare da cui si solleva la fiamma che li involge e li riscalda. Per l'introduzione dei crogiuoli sono praticate nelle pareti aperture, le quali poi si chiudono con muratura, e restano chiuse durante tutto il tempo che dura la fabbricazione.

Tostochè i crogiuoli sono posti in sito, si accresce la gagliardia del fuoco, e dopo alcuni giorni, quando i crogiuoli ricevettero il calore necessario per la fusione, si comincia a caricarli coll'introdurvi i materiali del vetro da fabbricarsi. La carica vuole essere posta nei crogiuoli in parecchie porzioni successive (in 3 ad esempio), nè prima deve porsi una seconda, che la prima non sia già portata a rammollimento. Ragione principale di questa precauzione è la facilità colla quale le materie reagenti tra loro nel crogiuolo, rigonfiandosi per sviluppamento di gas, tendono a traboccare e superare gli orli, il che sarebbe cagione di perdite. Compiuta la carica dei crogiuoli, d'uopo è portare il forno a temperatura tale che le materie già ram-

mollite pervengano a fusione: il che si ottiene chiudendo le aperture per le quali s'introdusse la carica dei crogiuoli (e che più tardi serviranno ad estrarre la massa vetrificata e lavorarla) ed accrescendo la quantità del combustibile nel focolare. Egli è in questo periodo che le materie diverse mescolate reagiscono l'una sull'altra, e si combinano in una massa omogenea. La temperatura deve tuttavia non essere tale da cagionare una inutile, anzi dannosa evaporazione degli alcali (potassa, soda), la quale tuttavia non può a meno che avverarsi benchè parziale.

Pel buon andamento della vetrificazione, è mestieri che la temperatura del forno si mantenga regolare durante la fusione, la qual cosa esige molta attenzione in chi dirige ed alimenta il fuoco.

Durante la fusione, un operaio esplora di quando in quando lo stato della materia contenuta nei crogiuoli, prendendone alquanto col mezzo di un'asta di ferro (detta dai Francesi *cordeline*, dai Tedeschi *raukolben*), ed osservando se in essa ancor si scorgono segni manifesti di materie non fuse, come grani di sabbia, ecc., e se vi si rinvengano bolle gasose. Queste sono cagionate essenzialmente dall'acido carbonico che si svolge per la scomposizione dei carbonati, o da acido solforoso prodotto dai solfati reagenti col carbone e coll'acido silicico (§ 1501).

Lo svolgersi di queste materie gasose giova a procurare l'omogeneità della pasta, imprimendo un movimento alle materie le quali, tuttochè di densità diversa, pur vengono a mescersi regolarmente le une alle altre. La qual mescolanza uniforme di materie talvolta non si può ottenere perfetta che rimestando la massa col mezzo di un'asta di ferro, o spingendo verso il fondo del crogiuolo attraverso alla massa fusa alquanto acido arsenioso, il quale ben presto si svolge in vapori, ed imprime un forte movimento alle materie rammollite.

§ 1516. — Alla superficie della materia fusa, ma ancora ripiena di bolle gasose, si raduna una massa di sostanze non vetrificate (*fiele del vetro*; *fiel de verre* dei Francesi, *glas galle* dei Tedeschi), costituita da materie saline nè volatilizzate, nè vetrificate, specialmente da cloruri (di potassio, di sodio) e da solfati. La massa del fiele è tanto più ragguardevole, quanto più impuri furono i materiali fondenti impiegati, cosicchè pochissimo o nulla se ne fa allorchè i carbonati di potassa o soda adoperati erano puri.

Si toglie il fiele dai crogiuoli con un cucchiaio, e si pone in disparte

come materia ancora capace di qualche applicazione, perchè costituita essenzialmente da sali alcalini (1).

§ 1517. — Compiuta la separazione del fiele, succede l'*affinamento* della massa vetrificata (*lautern* dei Tedeschi), operazione la quale si fa accrescendo la temperatura del forno a segno d'ottenere la maggior possibile fluidità nella massa suddetta; la quale fluidità, mentre da una parte rende facile l'estricarsi delle bollicine gasose, dall'altra dà agio alle materie non vetrificate e più dense del vetro di raccogliersi in fondo al crogiuolo.

Durante questo periodo, il vetro esplorato di quando in quando si mostra sempre meno bolloso, e più e più scevro di grani non fusi. In questo periodo stesso fassi una sensibile disperdizione di alcali che si volatilizzano.

§ 1518. — Quando l'omogeneità e la purezza voluta siasi raggiunta, è mestieri che il vetro si disponga ad essere lavorato. Liquido quale esso è, non si presterebbe all'opera degli artefici, la quale esige non già una perfetta fluidità, ma un certo grado di tenacità e vischiosità, al quale si giunge scemando il fuoco, ossia abbassando convenientemente la temperatura. Per ciò si cessa dal far fuoco per un tempo variabile (da $^1/_2$ ora a $^3/_4$ d'ora), poi continuando a caricare di combustibile il focolare, ma più rimessamente, ed a tali intervalli, che il vetro si mantenga al voluto grado di vischiosità (2).

§ 1519. — La fabbricazione delle varie maniere di vetri esige una temperatura la quale, come dicemmo, è sempre grandemente elevata, tuttochè variabile secondo la natura dei materiali impiegati. La costruzione dei forni che si adoprano in questa fabbricazione rende necessario l'impiego di combustibili i quali brucino con lunga fiamma e vivace (3). Perciò adopransi, a seconda delle condizioni di ciascuna officina, ora i legni, ora le torbe, ora i litantraci e le ligniti di buona

(1) Si può impiegare nelle nitriere, nelle fabbriche di allume, ecc.

(2) Per ottenere questa vischiosità si esige una temperatura di 70° del pirometro di Wedgwood, eguali a +5055°, mentre per la fusione si vogliono 130° del pirometro, eguali a +9388°.

(3) Tenendo discorso dei combustibili vedremo che si può ottenere fiamma da quelli tra essi che naturalmente non ne somministrano, e ciò col mezzo dei forni gasogeni. Può in tal maniera adoperarsi anche l'antracite al riscaldamento dei forni a vetro: è d'uopo che sulla graticola si trovi una forte carica di carbone (antracite), e si spinga attraverso alla medesima una corrente d'aria con una macchina soffiante.

qualità (1); ottimi sono per le vetraie i legni, e giovano meglio che i densi e duri (più ricchi di materia incrostante) quelli che sono teneri e dolci, i quali ardono con fiamma pronta e vivace. Seccati all'aria, i legni contengono ancora acqua igroscopica (la cui proporzione può ascendere a 20 $^0/_0$). Perciò usasi per lo più sottoporre i legni, divisi in piccoli pezzi, ad un artificiale essiccamento vuoi in forni appositamente costrutti, vuoi col mezzo dei calori perduti del forno a vetro. Così preparato il legno arde con molta prontezza, e procura in breve tempo un forte riscaldamento. In generale è avvertenza da seguirsi che il combustibile non fornisca ceneri troppo leggiere, che dalla corrente d'aria vengano trascinate in contatto delle pareti del forno o nei crogiuoli; che inoltre il combustibile non sia troppo ricco di materie terrose, le quali, specialmente se facili a rammollirsi e scorificarsi pel calore, osterebbero al passaggio dell'aria attraverso alla graticola. Egualmente, se adoprisi litantrace, si badi a che esso non sia troppo fusibile, perchè libera sempre rimanga la corrente d'aria che ne alimenti la combustione.

§ **1520**. — Il vetro in generale ha le seguenti proprietà.

Solido a temperatura ordinaria, può prendere liquidità perfetta per riscaldamento più o meno forte, secondo la natura dei materiali che lo compongono. Tra la liquidità perfetta e la perfetta solidità mostra il vetro gradi diversi di consistenza, nei quali esso conserva una vischiosità ed una tenacità speciale, per la quale esso si presta docile alla mano dell'artefice che lo lavora. Così una massa di vetro può unirsi ad un'altra su cui essa si applichi, purchè ambedue od anche una soltanto si trovi in conveniente stato di mollezza.

§ **1521**. — Il vetro preparato a dovere deve avere perfetta trasparenza ed omogeneità. Un'irregolarità nella fusione, la presenza di particelle non compiutamente liquefatte, la mescolanza accidentale di materie meno fusibili, e simili, cagionano granulazioni, asperità nella superficie degli oggetti fabbricati che ne deturpano l'aspetto: i

Vedasi la descrizione di un forno di tal fatta, data dal signor Chance, nel *Technologiste*, pag. 524. 1853.

(1) Parecchie vetraie da più o meno lungo tempo stabilite nei luoghi dell'*Altare* della Chiusa presso Mondovì, impiegano esclusivamente per combustibile il legno. Una vetraia stabilita a Nocceto, presso una miniera di buona lignite, trae partito di questo combustibile pel riscaldamento di un forno in cui si fabbricano bottiglie di vetro verde-scuro.

vetri che presentano cotesti difetti, sono più fragili per la irregolarità di dilatazione o stringimento che essi provano nelle alternative di temperatura. Spesso il vetro riesce venato, perchè nel lavorarlo vi si attacca per inavvertenza alquanta parte del vetro stesso meno fluido della massa che si lavora. Irregolarità nella pasta vetrosa si cagionano pure dal cadere nel crogiuolo pezzi di materia semivetrificata, che si staccano dal vôlto del forno; al quale inconveniente si ovvia con una opportuna costruzione delle aperture per le quali gli operai lavorano. Una non perfetta fusione, e svolgimento di bolle gasose non compiuto, cagionano la bollosità del vetro, il quale si mostra in tal caso pieno di gallozzole. Questo difetto si evita col protrarre la fusione a compiuto disperdimento dei gas che si estricano dalla pasta, e col riscaldamento dei crogiuoli a segno da ottenere la perfetta liquidità.

§ 1522. — La fusibilità dei vetri è conseguenza della loro composizione: è un fatto degno d'essere osservato qui di passaggio, che i silicati anche poco fusibili di per sè, quando vengono a combinarsi in silicati doppi, generano prodotti più facilmente fusibili, e talvolta dotati di fusibilità maggiore di quella che compete al silicato semplice il più proclive alla fusione. Così il silicato di allumina e quello di calce resistono ad altissime temperature senza rammollirsi, mentre il silicato doppio di allumina e di calce si può fondere al fuoco di fucina. Già dicemmo come la fusibilità dei vetri sia tanto minore quanto più in essi predomina la silice, che per l'incontro rendono i vetri fusibili, le basi, specialmente la potassa, la soda, il protossido di piombo.

§ 1523. — Se si prende alquanto vetro ben preparato, quale si contiene in un crogiuolo di un forno in lavoro, e si raffredda rapidamente, esso si solidificherà, conservando la sua trasparenza, non mostrando indizio di struttura cristallina. In tale stato il vetro è duro, elastico, fragile, trasparente, cattivo conduttore del calore e dell'elettrico, e conserva la fusibilità che esso avea. La fragilità del vetro è cosa a tutti conosciuta: essa tuttavia non è sempre (anche pel medesimo vetro) al medesimo grado. Essa è tanto maggiore quanto più rapido avvenne il raffreddamento. È facile comprendere come in una massa di vetro fuso che si solidifica per un repentino abbassamento di temperatura, le molecole si trovino in certo modo in istato d'equilibrio instabile, cui può il menomo urto, la menoma soluzione di

continuità rompere ad un tratto. Infatti le molecole esterne raffreddate rapidamente, si oppongono al movimento a cui dovrebbero prestarsi le molecole sottoposte pel successivo loro raffreddarsi: onde queste ultime restano costrette a forzata immobilità; ma se un urto venga a scompaginarne una sola, le altre verranno a sconnettersi a loro volta; onde la rottura. Alcuni vetri sono cotanto fragili, che anche spontaneamente si rompono quando passano da una temperatura ad un'altra, tuttochè non molto diversa.

Quanto dicemmo spiega ciò che avviene nelle goccie di vetro (rapidamente solidificate col farle cadere entro acqua fredda) alle quali si dà il nome di *lacrime bataviche* (fig. 357). Esse presentano una punta sottilissima; rotta questa con un colpo di martello o con una pinzetta, tutta la loro massa si disfa, e va in polvere; fenomeno questo che si accompagna ad una leggera esplosione. Se in un tubo spesso e breve di vetro, che siasi solidificato per rapido abbassamento di temperatura (fiala filosofica) si lascia cadere un peso non molto considerevole, quale, ad esempio, una piccola palla d'avorio, si osserverà che le pareti del tubo in apparenza solidissime si romperanno.

Fig. 357

È adunque il vetro capace di una specie di tempra (come l'acciaio) passando da una temperatura elevata ad una bassa, senza gradi intermedii che ne permettano un più stabile assestamento delle molecole.

A scemare questa tendenza del vetro a rompersi, serve l'operazione del *ricuocere* (recuit), la quale consiste nel porre gli oggetti di vetro, tosto che furono lavorati ed ancora caldissimi, in un forno in cui lentamente si raffreddino, o nel farli lentamente percorrere un canale od una galleria, che prossima al forno contenente i crogiuoli, e da esso partendo, ne riceva calore perduto, in guisa che la temperatura dell'aria che vi circola vada scemando dal punto in cui i vetri s'introducono, all'altro opposto da cui i medesimi si estraggono quasi raffreddati. Per i vetri dei quali si fa uso nei laboratorii, o che si adoprano per la tavola o la cucina, spesso basta il ricuocerli immergendoli nell'acqua fredda contenuta in una caldaia, e scaldando l'acqua gradatamente alla bollizione, poi lasciandola lentamente raffreddare insieme cogli oggetti di vetro immersivi.

§ **1524.** — Il vetro ha apparenza di corpo amorfo. E tale esso è diffatto: nè la sua frattura accenna a regolarità di struttura. Una

osservazione tuttavia venne fatta dal sig. Leydolt (1), da cui emergerebbe che il vetro, di qualunque maniera esso sia, risulta da una congerie di cristalli trasparenti, incassati in una matrice amorfa. Se una lastra di vetro (da finestre ad esempio) venga a soggiacere all'azione dell'acido fluoridrico; tosto vi si manifesteranno i cristalli, che saranno visibilissimi, dopo disciolta la crosta amorfa che li ricopriva. Questo modo di cristallizzazione, che sarebbe per dir così normale (2), non altera per nulla l'apparenza del vetro: lo stesso non può dirsi di quella struttura cristallina che si osserva nel vetro nella mutazione che prese il nome di *divetrificazione*. Se una massa di un vetro trasparente ed amorfo si fonde, poi si abbandona a lentissimo raffreddarsi, ovvero se già solidificata si scalda in un crogiuolo fino a rammollimento, poi a sè si abbandona in luogo dove la temperatura si abbassi con massima lentezza, vedrassi perdere essa interamente la sua trasparenza, e rivestire una struttura manifestamente cristallina. Questo fenomeno venne già da lungo tempo osservato da Réaumur, poi studiato da Dartigues, Darcet, Dumas, e più recentemente da Pelouze e da Hausmann (3). La cristallizzazione si fa in guisa che la massa vetrosa si mostri formata da fibre opache, le quali per lo più (secondo Hausmann) sono dirette verticalmente alla superficie del vetro.

Réaumur otteneva la divetrificazione ponendo entro un ampio crogiuolo un oggetto di vetro, e circondandovelo con un misto polveroso di sabbia e gesso calcinato che impedisse il suo contatto colle pareti del crogiuolo, e conservasse d'altronde al vetro, anche rammollito, la sua forma. Così preparato il crogiuolo, e lutatovi con argilla il coperchio, egli lo portava in un forno dove si scaldasse ad assai alta temperatura, e ve lo lasciava per un certo tempo, spirato il quale, egli rinveniva il vetro, reso bianco, opaco, e d'aspetto simile a quello della porcellana. Il vetro così modificato prese il nome di porcellana di Réaumur. Di questo prodotto si tentarono applicazioni, e perciò se ne fecero bottiglie, quadrelle per pavimenti, mortai, tubi, ecc. Pelouze ottenne la divetrificazione del vetro tenendolo per un tempo sufficiente

(1) *Institut*, 14 aprile 1853.
(2) L'autore di questa osservazione asserisce, nessuna specie di vetro aver egli trattata con acido fluoridrico, che non gli abbia mostrata l'accennata cristallizzazione.
(3) *Institut*, 2 luglio 1856.

scaldato fino a mollezza. Operando su lastre di vetro da finestre o di vetro da specchi, la mutazione di cui discorriamo avviene dopo 24 ore, e dopo 40 ore è compiuta. La lastra ha allora perduta interamente la sua trasparenza, ha l'aspetto di una porcellana, ha frattura cristallina, ed è formata di cristalli aghiformi paralleli. Se si segue passo passo l'andamento della divetrificazione, si scorge partire essa dalla parte superficiale per procedere lentamente ad invaderne tutta la spessezza, risultando così una linea d'unione a cui vanno a terminarsi i cristalli partiti dall'una e dall'altra superficie. Del resto la forma dei cristalli può variare; così talvolta il vetro prende frattura saccaroidea; ovvero scomparendo i cristalli, veste l'aspetto di uno smalto; talvolta anche, quando si divetrifica una grande massa di vetro, i cristalli si aggruppano in geodi, ecc. Secondo le osservazioni del sig. Pelouze, è il vetro divetrificato alquanto meno denso dell'amorfo, è più duro e meno fragile, dà scintille sotto il cozzare dell'acciarino, è miglior conduttore dell'elettrico, può fondersi, e perciò sembra richiedere temperatura superiore a quella a cui esso si fondea prima della vetrificazione, tuttochè nissuna esperienza ben precisa sia venuta a portar luce su questo punto. Secondo il signor Pelouze, i vetri piombiferi non vanno esenti dal divetrificarsi, e meno facili si mostrano a questo cambiamento i vetri di potassa che quelli di soda. Si divetrifica più facilmente il vetro a cui, quando è rammollito pel calore, si aggiungono corpi refrattarii o di difficile fusione, od anche di materia vetrificabile: alquanta sabbia (1 o 2 %) aggiunta al vetro rammollito ne facilita grandemente l'alterazione descritta. Parecchi vetri colorati da diversi ossidi metallici si divetrificano come il vetro bianco.

§ 1525. — Il fenomeno di cui abbiamo parlato finora è pertanto un semplice mutamento che avviene nella disposizione delle molecole del vetro, simile a quanto avviene nell'acido arsenioso, che da vetroso si fa latteo. Le condizioni nelle quali esso avviene non sono tali da far credere ad un cangiamento nella composizione: le analisi d'altronde che di proposito si istituirono da Pelouze e da Hausmann porrebbero fuor di dubbio questa proposizione (1). Ma un secondo

(1) Le analisi di Dumas sopra il vetro da bottiglia divetrificato avrebbero dimostrato che la mutazione molecolare era compagna ad un cangiamento nella composizione, per volatilizzamento della potassa, e per sopraossidazione del ferro e del manganese. Eguale osservazione venne fatta da Kersten. Per l'incontro Pelouze.

genere di divetrificazione ha luogo in alcuni composti vetrosi di composizione complessa, contenenti basi capaci di produrre silicati poco fusibili, tendenti perciò a separarsi da altri silicati più facili a fondersi, e duranti perciò più lungo tempo allo stato di liquidità o mollezza. Così avviene talvolta nelle grosse masse di vetro lasciate entro i forni, nelle quali si separano cristalli più o meno voluminosi, opachi, i quali rinvengonsi poi circondati da una materia amorfa.

Di così fatte separazioni di cristalli in seno a masse vetrose conservanti la loro trasparenza più o meno intatta si osservano nelle scorie degli alti forni (1). L'analisi di tali cristalli vi dimostra una composizione diversa da quella che compete alla materia amorfa in seno a cui essi si formarono. I cristalli hanno in tal caso una composizione loro propria e proporzioni ben definite di componenti (2). Una così fatta divetrificazione può a ragione assimilarsi al cristallizzare che fa

nelle sue sperienze, non trovò verun cangiamento nè nella natura, nè nelle proporzioni dei componenti, pel fatto della divetrificazione. Anche quando questa riusciva parziale, egli rinveniva egual composizione nella parte amorfa e nella parte cristallizzata. Eguali risultamenti si ebbe Hausmann. Pelouze rifondendo una lastra di vetro divetrificata, ricostituì il vetro amorfo identico a quello da cui esso erasi conseguito. La densità del vetro cristallizzato è di alquanto minore di quella dell'amorfo. Non è tuttavia da negarsi che una divetrificazione soffra il vetro in virtù di troppo lungo riscaldamento: ciò si osserva spesso da chi lavora vetri fusibili alla lampada dello smaltatore: il vetro, troppo lungo tempo arroventato, perde in fusibilità, e diventa opaco per perdita d'alcali. Tale è pure il fatto che osservano i fabbricanti quando un oggetto di vetro si deve portare spesse volte, durante il lavoro, ad elevata temperatura; esso allora diventa duro, opaco, e poco fusibile.

(1) Vidi bellissimi esemplari di tali scorie contenenti cristalli presso il sig. Percy, professore di chimica alla scuola delle Miniere di Londra, e presso il sig. Fournet, celebre geologo di Lione.

(2) Riferiamo qui le analisi di Dumas sopra un vetro amorfo, e sopra i cristalli che vi si erano formati.

	Massa amorfa	Cristalli
Silice	64,7	68,2
Allumina	3,5	4,9
Calce	12,0	12,0
Soda	19,8	14,9
	100,0	100,0

Scorgesi nei cristalli scemata la proporzione della soda, ed accresciuta quella della silice e dell'allumina.

l'acido stearico quando si fonde un miscuglio di quest'acido con acido oleico ad esempio; ovvero a quel fenomeno che si presenta nelle leghe metalliche, quando cioè dalla loro massa, nell'atto del loro solidificarsi, si separano composti in proporzioni definite, e meno fusibili della massa totale della lega (liquazione).

§ **1526.** — A questi modi finora accennati di divetrificazione, un terzo debbesi aggiungere, in cui un'alterazione profonda si induce nella composizione del vetro. È fenomeno conosciuto a tutti che i vetri dei quali vanno munite le finestre delle nostre abitazioni a poco a poco perdono del loro splendore e della loro trasparenza: osservando la loro superficie esterna a luce riflessa, vi si distinguono facilmente i colori dell'iride. Se si osserva più attentamente la faccia del vetro che in tal modo è alterata, la si riconosce scabra, coperta di una pellicola o di una crosta sottile, la quale o spontaneamente o col fregamento si distacca in fogliotine o scaglie sottili. Questo fenomeno si osserva più patentemente nei vetri delle stalle. I vetri a base di potassa sono più soggetti a questa alterazione che quelli di soda. Eguale alterazione soffrono i vetri quando soggiornano lungo tempo sepolti nelle viscere della terra. La divetrificazione procede in questo caso dalla superficie all'interno della massa, la quale finisce per esserne interamente aggredita, e prende l'aspetto della madreperla. Così avvenne negli oggetti di vetro che si rinvengono entro antichi sepolcri, o nelle catacombe di Roma, ecc. Dalle analisi istituite da Griffiths risulterebbe che simili vetri non contengono più, per dir così, altro che silice, combinata ad una certa quantità d'acqua. Geuther analizzò la crosta divetrificata e la massa ancora trasparente di un oggetto antico rinvenuto in uno scavo fattosi a Roma, e riconobbe che la potassa e la soda erano interamente scomparse nella crosta divetrificata (1); insieme alle basi alcaline il vetro avea perduta una

(1)

	Parte trasparente	Parte opaca
Silice	59,2	48,8
Allumina	5,6	5,4
Calce	7,0	11,5
Magnesia	1,0	6,8
Protossidi di Fe e Mn	2,5	11,5
Soda	21,7	—
Potassa	5,0	
Acqua	—	18,4

parte della silice altresì. Evidentemente questa divetrificazione non è più da confondersi con quelle che abbiamo più sopra descritte; essa consiste in una alterazione chimica che si opera per influenza di agenti esterni, l'acqua, l'acido carbonico, che perciò da Hausmann si paragona a quella chimica alterazione a cui soggiaciono i feldspati quando si cangiano in caolino.

Un'analoga alterazione la soffrono i tubi di vetro, specialmente quelli a base di potassa che si conservano nei laboratorii umidi: essi perdono alquanto della loro trasparenza, e mostrano la loro superficie ricoperta di minutissimi cristallini aghiformi, e fannosi poi compiutamente opachi allorchè si scaldano sulla fiamma di una lampada: siffattamente modificati, essi non possono più prestare servigi di sorta.

§ 1527. — Il vetro ha densità che varia secondo la sua composizione, ed oscilla fra un minimo di 2,396 ed un massimo di 3,600 (1). La densità dei vetri piombiferi è maggiore di quella dei vetri non contenenti piombo.

§ 1528. — Il vetro è corpo che non conduce il calore che imperfettamente: in pari tempo il suo coefficiente di dilatazione è assai ragguardevole (2). Da ciò si spiega come il riscaldamento parziale di una massa di vetro ne determini la rottura. Se, ad esempio, si diriga sul centro di una lastra di vetro la fiamma d'una candela, dopo breve istante, la lastra si romperà in due o parecchi pezzi, e spesso la rottura indicherà che la dilatazione delle molecole che furono tocche dalla fiamma ne fu la cagione. Egualmente una massa di vetro scaldata anche a poco più di $+100^0$, si rompe quando venga tocca da un corpo freddo.

(1) Densità di vetri diversi.

Vetri di Boemia	2,396
Crown-glass	2,487
Vetri da specchi (St-Gobin)	2,488
Vetri da finestre	2,642
Vetro da bottiglie	2,732
Cristallo	3,255
Flint-glass	3,600

(2) Secondo le osservazioni di Dulong e Petit, il vetro passando da 0 a $+100^o$ soffrirebbe una dilatazione lineare di 1/1161, da 0 a $+200^o$ di 1/544 e da 0 a $+500^o$ di 1/329.

La ragione sta nel pronto restringersi degli strati molecolari della superficie, mentre gli strati più profondi rimangono ancora dilatati: quindi il primo strato si stacca dal secondo, questo dai susseguenti, ecc. Ciò spiega altresì come i vetrai taglino il vetro ancor caldo col solo toccarlo in un punto con un ferro freddo; come un cilindro vuoto di vetro ancora caldo, e non ancora ricotto, si tagli nel senso della sua lunghezza, e si presti a stendersi in una lastra, quando si faccia scorrere sovr'esso e nel verso della sua generatrice un ferro freddo, siccome fanno i soffiatori nelle vetraie, ecc.

Su questa maniera di comportarsi del vetro si fonda il modo di tagliarlo che si segue nei laboratorii. Trattisi di tagliare un tubo di vetro di non grande diametro, basterà farvi colla lima (1) un tratto trasversale, poi applicare su questo la punta d'un carbone incandescente, ovvero l'estremo di un filo di vetro fuso alla lampada dello smaltatore; immediatamente il taglio si allargherà ed invilupperà il tubo in tutto il suo ambito; i due pezzi si troveranno così staccati di netto. Quando si abbia un matraccio od una storta di cui siasi rotto il collo, e vogliasi col fondo superstite e sano fare una cassola, sarà da procedersi così. Si segnerà sulla sua superficie esterna, con una penna intrisa nell'inchiostro, la linea circolare che deve corrispondere all'orlo della cassola, poi su quella linea in un punto qualunque si farà un segno colla lima: su questo si applicherà la punta d'un pezzo di carbone rovente che tosto determinerà una screpolatura: partendo da questa, si farà a poco a poco scorrere la punta del carbone sulla linea tracciata, e la screpolatura seguirà la via del carbone, ora lentamente ora a salti, ma per lo più con tanta regolarità, che alfine si sarà praticato un taglio in tutto l'ambito del matraccio o della storta, il cui fondo fornirà appunto la cassola, di cui si potrà far uso, dopo averne smussati gli orli taglienti con farvi passar sopra assai dolcemente una lima fina d'acciaio (2). Egualmente si può tagliare

(1) Adopransi a tal uopo le lime triangolari che servono a delicati lavori di ferro: i loro spigoli presentano denti acuti e sottili.

(2) Per tal uso di tagliare il vetro si adopera un carbone composto che dicesi di *Berzelius*, ma che a propriamente dire è di *Gahn*, chimico che primo ne prescrisse la preparazione. Per comporlo, 1° si sciolgono dieci parti di gomma arabica in 16 parti d'acqua; 2° si pongono a macerare 4 parti di gomma adragante in alquanta acqua in modo da ridurla in poltiglia molle; 3° si sciolgono 2 parti di storace in 4 parti d'alcool a 0,83°; 4° finalmente si sciolgono pure 4 parti di benzoino in

il collo di un matraccio coll'applicare sulla linea che deve corrispondere al taglio un anello di ferro arroventato, che vi si lascia a contatto per un minuto incirca; tolto l'anello, si tocca la linea riscaldata con un pezzo di legno inumidito, o vi si fa cadere una goccia d'acqua; il vetro riesce tosto tagliato in tutto l'ambito della zona che l'anello metallico avea riscaldata. Egli si comprende come di queste diverse maniere di tagliare il vetro si tragga utile partito, specialmente dai Chimici nei laboratorii.

§ 1529. — La durezza del vetro è minore di quella del quarzo, di parecchi silicati, dello smeriglio e del diamante. Quindi i corpi suddescritti rigano e logorano il vetro. Così si appanna la superficie dei vetri da finestre col fregarne due l'uno sull'altro con interposto alquanto smeriglio, od alquanta sabbia silicea; così con una pietra focaia, col quarzo ialino, con un granato, si riga una lastra di vetro, uno specchio, ecc.

Il diamante riga esso pure, anzi più facilmente dei corpi accennati, il vetro di qualunque maniera. Ma di più, se lo spigolo col quale si agisce sul vetro è uno degli angoli diedri naturali del diamante non pulito, il tratto che si fa sul vetro non riesce solo superficiale, ma sì profondo a segno da convertirsi in una vera sezione. I vetrai si servono appunto di piccoli diamantini non lavorati, fissati sopra un sostegno, cui fanno scorrere sopra le lastre di vetro, premendovi sopra dolcemente, e seguendo per lo più la direzione segnata da

5 parti incirca del medesimo alcool. Si uniscono insieme le due prime preparazioni, ed altrettanto si fa delle due altre, poi quelle a queste si aggiungono agitandole in modo da ottenere una mescolanza perfetta. Al liquido così preparato si aggiungono da 16 a 20 parti di carbone tenero ridotto in polvere sottilissima e setacciata, che con esso s'impasta in un mortaio di ferro finchè si ottenga una massa omogenea: questa si conforma in cilindri grossi quanto la canna d'una penna da scrivere, il che si fa lavorandola tra due lastre di legno, polverizzate di carbone, che si fanno scorrere l'una sull'altra. I cilindri si pongono a seccare al sole od in un luogo caldo. Carboni così preparati si accendono facilmente accostandone uno degli estremi alla fiamma di una candela o di una lampada a spirito: essi ardono lentamente e continuatamente fino a compiuta consumazione. Ardendo essi prendono nella parte accesa la forma di toccalapis: la punta acuta si presta benissimo al lavoro del tagliare il vetro. La combustione si anima, se è d'uopo, soffiandovi sopra. Si può al carbone descritto sostituire un'asticella sottile di legno tenero che siasi fatta bollire con soluzione di nitrato di piombo, e quindi siasi convenientemente seccata.

un regolo. La traccia riesce come una fessura impercettibile, che tuttavia attraversa tutta la spessezza della lastra; le due parti si separano allora con molta facilità, per poco che si cerchi di piegare il vetro in modo da dilatar la fessura.

Questa proprietà del diamante dipende non solo dalla durezza sua, ma altresì dalla forma del suo spigolo; Wollaston diede la proprietà medesima al rubino, al zaffiro, al cristallo di rocca, modificandone la forma in modo da imitare gli spigoli del diamante (1).

L'acciaio ha durezza maggiore del vetro, che con una lima si può rigare ed intagliare. Si può con un trapano d'acciaio temperato forare una lastra di vetro; per evitare che questa si rompa, giova bagnare la punta del trapano con olio essenziale di trementina tenente in soluzione alquanta canfora.

Con una seghetta a denti sottilissimi d'acciaio duro, e bagnata con olio di trementina canforato, si può segare il vetro presso a poco come si segherebbe il legno. Egualmente si può intagliare il vetro con una lima, purchè questa si spalmi del detto olio canforato (2).

§ **1530**. — La proprietà del vetro d'essere tenace e vischioso quando è molle, è di gran valore: per essa infatti una massa di vetro si può con opportune manipolazioni conformare a talento in lastre, in sfere cave, in cilindri, in tubi, ecc. Per essa una massa di vetro rammollita si può tirare in fili sottilissimi. Prendasi un tubo di vetro, e rammollito in uno dei suoi punti sulla fiamma di una lampada a spirito, si tragga pei suoi due estremi in versi opposti, lo si vedrà allungarsi nella sua parte rammollita, e ristringersi in guisa da conformarsi in un filo non più grosso d'un capello, e che si conserverà ancora pervio nel suo asse, non essendosi esso pel sofferto allungamento obliterato. Su questa proprietà si fonda l'arte del filare il vetro, arte la quale può ricevere alcune applicazioni.

§ **1531**. — Dobbiamo finalmente accennare la trasparenza del vetro siccome proprietà che in esso per lo più si ricerca, e che tanto più

(1) Secondo osservazioni riferite da Nasmyth, il coke (arso) avrebbe egli pure la facoltà non solo di rigare il vetro, ma di tagliarlo altresì: l'autore non dice in qual maniera debbasi procedere per valersi di questa proprietà del coke, che egli attribuisce alla presenza di piccoli cristalli aventi la forma di lastre o lamelle (Vedi *Technologiste*, pag. 636. 1840).

(2) Vedi *Technologiste*, pag. 556. 1847.

pregevole lo rende quanto più essa è perfetta. Si altera la trasparenza per incompiuta fusione di materiali componenti il vetro, per sospensione d'ossidi metallici fusibili ma separantisi a freddo (calce in eccesso), per addizione di ossidi o composti metallici non fusibili (fosfato di calce, ossido di stagno, ecc.) (1). I Fisici tengono poi conto speciale della maggiore o minore azione che il vetro esercita sulla luce che lo attraversa (rifrazione): non tutti i vetri rifrangono la luce con egual forza: più rifrangenti sono i vetri piombiferi di quelli che non contengono piombo: i vetri ricchi di litargirio imitano le pietre gemme pel modo col quale essi rifrangono la luce. I costruttori di strumenti ottici conoscono il modo di correggere gli effetti di rifrazione prodotti da vetri piombiferi (*flint-glass*) nella fabbricazione delle lenti, le quali prendono allora il nome di lenti *acromatiche*.

§ 1532. — Il vetro, tuttochè di buona qualità, è alterato dal contatto prolungato dell'acqua. Alla temperatura comune quest'alterazione è lentissima. Lenta pure è quando si fa reagire l'acqua sopra un oggetto di vetro quale uscì dalle mani del fabbricante. Tuttavia è osservazione antica, che quando si fa bollire per lungo tempo acqua distillata entro una storta od un matraccio, poi l'acqua, limpidissima, si evapora, se ne ricava un residuo fisso (2). Malagutti osservò che pronta è l'azione dell'acqua sopra il vetro bianco dei tubi nei quali sperimentano i Chimici, quando la temperatura si porti a $+150°$ incirca od alla tensione di $4\ ^1/_2$ atmosfere. Pelouze osservò che l'acqua intacca prontamente colla bollizione il vetro ridotto in polvere sottile. Questa osservazione è di qualche peso pei Chimici, i quali si valgono di vasi di vetro nel maggior numero delle loro operazioni analitiche.

§ 1533. — Si altera il vetro, e viene profondamente aggredito dagli ossidi metallici alcalini, potassa, soda, barita, calce, ecc. Il vetro ridotto in polvere si fonde compiutamente quando si scalda in un crogiuolo d'argento con idrato di potassa o di soda, o quando si fa agire coi carbonati di queste basi, ecc. A temperatura comune una

(1) Ungerer propone di preparare il vetro bianco opaco sostituendo nel vetro piombifero, all'ossido di piombo, il solfato di questa base, nella dose di 25 0|0. Il vetro riesce grandemente fusibile e dotato di molta densità (*Technologiste*, pag. 588. 1855).

(2) Questa osservazione avea fatto credere agli antichi che l'acqua si potesse mutare in terra.

soluzione di potassa o di soda caustica conservata per qualche tempo in un fiasco di vetro ne toglie la trasparenza, corrodendone la parte superficiale con cui essa si trova a contatto. Un matraccio od un palloncino di vetro, in cui si faccia bollire una soluzione alquanto concentrata di potassa o soda caustica, raro è che non si rompa (1).

§ **1534**. — Gli acidi possono alterare il vetro, e l'alterazione può essere più o meno pronta e notevole, secondo la composizione del vetro, e la natura e lo stato dell'acido. Alcuni vetri da bottiglia sono talmente alterabili dagli acidi, che il vino non vi si può conservare. Ciò avviene specialmente quando questo vetro è ricco di allumina. Il bitartrato di potassa lo guasta prontamente, ed il sale d'allumina che ne emerge, scolora prontamente il vino. Parecchi vetri resistono al vino, ma si alterano in contatto con acidi gagliardi, quali il solforico, il nitrico, il cloridrico. L'acido solforico conservato per lungo tempo in fiaschi di vetro, talvolta li corrode a segno da traforarli: questo fenomeno è accompagnato da deposito di silice gelatinosa. I vetri troppo piombiferi, e quelli nei quali la potassa eccede, sono pronti a guastarsi dagli acidi. L'azione degli acidi gagliardi sopra il vetro venne studiata recentemente dal sig. Nickles (2). Tutti gli acidi sono capaci di alterare il vetro, ed intaccarne la superficie, quando si conducano a reagire sovra esso allo stato di vapori: l'acido solforico vaporoso intacca il vetro con intensità d'azione quasi pari a quella dell'acido fluoridrico.

§ **1535**. — Il vetro è profondamente guasto dall'acido fluoridrico, sia liquido, sia allo stato di vapore: si formano fluoruri dei radicali metallici, potassio, sodio, ecc., e contemporaneamente si forma fluoruro di silicio, di cui già dicemmo a suo tempo (§ 332). Su questa proprietà si fonda il metodo d'incisione sul vetro, di cui abbiam pure già fatto menzione.

§ **1536**. — **Composizione dei vetri.** — Abbiamo finora tenuto discorso del vetro in genere; questo prodotto tuttavia non ha sempre

(1) Nei fiaschetti nei quali si conservano soluzioni di potassa o soda caustica, spesso il turacciolo smerigliato contrae tale aderenza colla superficie interna del collo, che impossibile riesca lo staccarnelo. A questo inconveniente si ovvia tenendo ben monde le superficie di combaciamento di quello con questo, e spalmandole leggermente con sevo.

(2) *Comptes-rendus des séances de l'Institut*. 30 marzo 1857.

la medesima composizione, la quale varia secondo la natura dei materiali che s'impiegarono, e secondo gli usi ai quali il vetro si destina. Osserveremo tosto a questo proposito che tutti i vetri che si adoprano nelle arti sono silicati almeno a doppia base (1), siccome risulta dal seguente quadro (2):

1° *Vetro cavo (hohl-glas* dei Tedeschi) o *vetro da recipienti*. — Destinato a far bottiglie, fiaschi, stoviglie da tavola, ecc. Si distingue, secondo la maggiore o minore purezza dei materiali che lo compongono, in

a) *Vetro comune da bottiglie.* Si compone di silice, potassa o soda, calce, allumina, sesquiossido di ferro.

b) *Vetro per caraffe da medicinali.* Si compone di silice, soda, calce, alquanta allumina e pochissimo protossido di ferro.

c) *Vetro cavo bianco.* Si destina a confezionare bottiglie, bicchieri, tubi, ecc. Si compone di silice, soda o potassa, e calce.

2° *Vetro da finestre.* — Si compone di silice, potassa o soda, calce ed allumina.

3° *Vetro per le lastre da specchi.* — Si compone come il precedente, di silice, soda o potassa, calce e poca allumina: se ne distingue per la purezza grandissima dei componenti.

4° *Cristallo.* — Si destina ad arredi da tavola o di lusso, i quali debbono essere intagliati. Si compone di silice, potassa ed ossido di piombo.

5° *Cristallo flint (flint-glas).* — Cristallo che serve a fabbricare le lenti degli strumenti ottici, composto di silice od acido borico, potassa ed ossido di piombo in maggior copia che nei precedenti (3).

6° *Strasso.* — È un cristallo composto di silice, potassa ed una quantità forte assai d'ossido di piombo. Si colora questo vetro con differenti ossidi metallici, e così serve all'imitazione delle pietre-gemme. Composizione simile a quella dello strasso hanno i colori

(1) Non porremo nel novero dei vetri industriali i vetri solubili, dei quali abbiamo già tenuto discorso ai §§ 446 e 495, e che sono silicati di sola potassa o di sola soda.

(2) Togliamo questa classificazione da Knapp (*Lehrbuch der chemisch technol.*, vol. I, pag. 589), che trattò molto distesamente l'argomento, e con molta chiarezza.

(3) Già dicemmo come siasi con risultamenti favorevoli tentato da alcuni fabbricanti la sostituzione dell'ossido di zinco all'ossido di piombo nella formazione dei cristalli per gli strumenti ottici.

vetrificati, dei quali fanno uso i pittori sul vetro o sulla porcellana. Questi composti si distinguono tutti per molta fusibilità ed insieme per poca durezza, cosicchè il fregamento di corpi alquanto duri ne altera lo splendore rigandone le facce, smuzzandone gli spigoli.

7° *Smalti.* — Sono essi pure silicati di soda e di ossido di piombo, ai quali si dà opacità coll'addizione di ossido di stagno o d'antimonio, e che si colorano con ossidi metallici.

§ **1537.** — I vetri debbon considerarsi come silicati complessi, nei quali parecchie basi stanno unite all'acido silicico, in proporzioni grandemente variabili, non solo secondo la maggiore o minore purezza dei materiali che s'impiegano, ma altresì secondo circostanze speciali e fortuite di fabbricazione, per le quali può avvenire che ad una base scarseggiante si sostituisca un'altra, che tuttavia pel final risultamento produca l'effetto medesimo. Così può avvenire che un medesimo vetro contenga ora più ora meno potassa, e questa venga surrogata da una equivalente proporzione di soda: così il vetro verde da bottiglie può essere più o meno abbondante di sesquiossido di ferro, ecc. Tuttavia le analisi di vetri diversi posero in evidenza una relazione determinata di quantità tra l'ossigeno dell'acido silicico e quello delle basi riunite, per la qual cosa la composizione dei vetri può rappresentarsi da una formola chimica, la quale tuttavia non potrà essere che empirica, nè varrà a rappresentare il vero accozzamento molecolare degli elementi componenti il vetro. Gioverà qui porre in un quadro le composizioni che si trovarono in parecchie sorta di vetri.

TAVOLA I.

Componenti	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Silice	60,0	60,4	59,6	53,55	45,6	71,6	62,5	69,6	62,0
Potassa	3,1	3,2	3,2	5,48	6,1	10,6	10,5	8,0	—
Soda			—	—	—	—	—	3,0	16,4
Calce	22,3	20,7	18,0	29,22	28,1	10,0	16,2	13,0	15,6
Magnesia	—	0,6	7,0	—	—	—	—	0,6	2,2
Barita	—	0,9	—	—	—	—	—	—	—
Protossido di manganese . . .	1,2	—	0,4	—	—	0,3	1,2	—	—
Allume	8,0	10,4	6,8	6,01	14,0	3,0	4,5	3,6	2,4
Sesquiossido di ferro	4,0	3,8	4,4	5,74	6,2	1,5	2,5	1,6	0,7

1, 2, 3. Vetri da bottiglie analizzati da Berthier: il **1** proveniente dalla fabbrica di Souvigny, il **2** da Saint-Etienne, il **3** da Epinac.

4, 5. Vetri da bottiglie analizzati da Dumas: il **4** proveniente dalla fabbrica di Sèvres, il **5** da vetraia francese non determinata.

6, 7, 8, 9. Vetri da fiale per medicinali, analizzati da Berthier, e provenienti da officine francesi.

TAVOLA II.

COMPONENTI	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Silice	69,65	69,25	68,55	68,65	68,5	68,0	69,0	72,0	76,0	73,85	75,9	68,6	77,56	78,68	77,90
Potassa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,50	—	6,9	3,01	1,34	1,72
Soda	15,22	11,30	12,88	17,70	15,7	10,1	11,1	17,0	17,0	12,05	17,5	8,1	13,06	11,63	12,55
Calce	13,31	17,25	16,17	9,65	7,8	14,5	12,5	6,4	6,0	5,60	5,8	11,0	6,31	6,09	4,85
Magnesia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,1	—	—	—
Protossido di manganese .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	tracce
Allumina	1,82	2,20	2,40	4,00	10,0	7,6	7,4	2,6	—	3,50	2,8	1,2	tracce	2,68	3,59
Sesquiossido di ferro . . .	—	—	—	—	—	—	—	1,9	1,0	—	—	0,2	0,91	tracce	—

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Vetri da finestre, analizzati da Dumas: i sei primi provenienti da fabbriche francesi, il settimo da una fabbrica inglese.

8, 9, 10, 11, 12. Vetri da specchi: i quattro primi di fabbrica francese, l'ultimo di fabbrica veneziana; l'**8** analizzato da Berthier, il **9** da Tassaert, il **10** e l'**11** analizzati da Dumas, il **12** da Berthier.

13. Vetro da finestre della vetraia di St-Hélène presso Liverpool, detto *British plate-glass.*

14. Vetro da finestre della vetraia di Bow-Creek Blackwall presso Londra, proprietà della Società della *London and Thames plate-glass Company.*

15. Vetro da finestre proveniente dalla vetraia della società detta *London and Manchester plate-glass Company* a Saint-Hélène presso Liverpool.

Questi tre ultimi vetri vennero analizzati dai signori Mayer e Brazier (Vedi Technologiste, pag. 332. 1850).

Tavola III.

Componenti	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Silice	71,7	71,6	69,4	69,2	62,8	59,2	56,0	51,4	56,0	51,93
Potassa	12,7	11,0	11,8	15,8	22,1	9,0	6,6	9,4	8,9	13,67
Soda	2,5	—	—	3,0	—	—	—	—	—	—
Calce	10,3	10,0	9,2	7,6	12,5	—	—	—	2,6	—
Magnesia	—	2,3	—	2,0	—	—	—	—	—	—
Protossido di piombo	—	—	—	—	—	28,2	34,4	37,4	32,5	33,28
Protossido di manganese	0,2	0,2	—	—	—	1,0	—	—	—	—
Allumina	0,4	2,2	9,6	1,2	2,6	—	1,0	1,2	—	—
Sesquiossido di ferro	0,3	3,9	—	0,5		0,4	—	0,8	tracce	—

1. Vetro bianco di un bicchiere di Boemia, analizzato da Berthier.
2. Saggio di vetro bianco della medesima provenienza del precedente, analizzato da Graz.
3. Come il precedente, analizzato da Dumas.
4. Vetro di un tubo assai fusibile di fabbricazione francese, analizzato da Berthier.
5. *Crown-glass*, analizzato da Dumas.
6. Cristallo di Londra, usato nella fabbricazione di strumenti ottici.
7. Cristallo di Bonèche nel Belgio.
8. Cristallo di Newcastle.
9. Cristallo di provenienza ignota.
10. Cristallo inglese.

TAVOLA IV.

COMPONENTI	1	2	3	4
Silice	44,30	42,5	38,1	31,6
Potassa	11,75	11,7	7,9	8,3
Calce	—	0,5	—	—
Ossido di piombo	43,05	43,5	53,0	50,3
Ossido di stagno	—	—	—	9,8
Allumina	—	1,8	1,0	—

1 e **2**. *Flint-glass* di Guinaud, analizzati il primo da Faraday, il secondo da Dumas.
3. *Strass* fabbricato da Donault-Wieland, analizzato da Dumas.
4. Smalto analizzato da Dumas.

§ **1538**. — Queste composizioni, esaminate dal lato chimico, mostrano tutte una relazione di componenti che si può tradurre con quasi assoluta precisione in formole, come già dicemmo, empiriche. Così, ad esempio, il vetro n° **5** della Tavola I si rappresenta colla formola $KO+8CaO+2Al^2O^3+Fe^2O^3+8SiO^3$: l'ossigeno dell'acido silicico vi sta all'ossigeno delle basi complessivamente come 4 : 3. Il vetro da finestre del n° **2** della Tavola II è un silicato doppio di soda e di calce, la cui formola empirica sarebbe $3NaO+5CaO+12SiO^3$: l'ossigeno dell'acido vi sta a quello delle basi approssimativamente come 4 : 1. La composizione del n° **8**, Tavola II, si rappresenta dalla formola $2NaO+CaO+6SiO^3$: l'ossigeno dell'acido silicico vi sta a quello delle basi riunite come 6 : 1. I vetri inglesi dei numeri **13**, **14** e **15** della medesima Tavola hanno composizioni che si rappresentano colle formole seguenti: il **13**, $2NaO+CaO+9SiO^3$: rapporto dell'ossigeno dell'acido a quello della base 9 : 1; il **14** ha formola $2NaO+CaO+8SiO^3$, rapporto 8 : 1; il **15** ha per formola $2NaO+CaO+9SiO^3$, rapporto 9 : 1. Il *crown-glass* del n° **5** della Tavola III ha composizione che si esprime dalla formola $KO+CaO+3SiO^3$, con una relazione dell'ossigeno dell'acido a quello delle basi di 9 : 2. Il *flint-glass* del n° **2**

della Tavola IV ha la formola $6KO+9PbO+20SiO^3$. Ossigeno dell'acido a quello delle basi come 4:1. Lo *strass* del n° **3** della stessa Tavola ha formola $3KO+9PbO+16SiO^3$, rapporto dell'ossigeno 4:1.

§ 1539. — Le cose dette finora intorno alla fabbricazione del vetro ed alle proprietà e composizione di questo prodotto renderanno facile l'intelligenza di quanto ci resta a dire della costruzione dei forni da vetro, e del modo col quale si procede nel configurare il vetro in diverse maniere secondo i bisogni dell'arte: nel che faremo d'essere brevi quanto è possibile; chè, a discorrere di tutte le modificazioni di forme e di disposizioni che dar si possono ai forni delle vetraie, ci toccherebbe andar troppo per le lunghe ed oltre ai limiti di questo Manuale.

§ 1540. — Le figure 358 e 359 rappresentano un forno atto alla



fig. 358

fabbricazione *dei vetri da finestre*. Il combustibile che vi s'impiega è il litantrace (1). La figura 358 rappresenta lo spaccato verticale del forno nella direzione della linea CD (fig. 359); questa mostra la sezione orizzontale della figura precedente all'altezza della linea AB, ossia al livello dell'orlo superiore dei crogiuoli.

G è la graticola su cui si brucia il combustibile.

F è un banco o gradino disposto intorno al focolare su cui si collocano i crogiuoli I I I.

M è il vôlto del forno sostenuto all'intorno da piediritti, i cui intervalli servono ad introdurre i crogiuoli e ad estrarli, quando per l'uso

(1) Vedi Regnault, *Cours élémentaire de chimie*, vol. I, parte 2a; — Dumas, *Traité de chimie appliqué aux arts*.

si guastarono: cotesti intervalli stanno chiusi da muratura durante il lavoro, rimanendovi tuttavia in ciascuno un'apertura circolare *oo*,

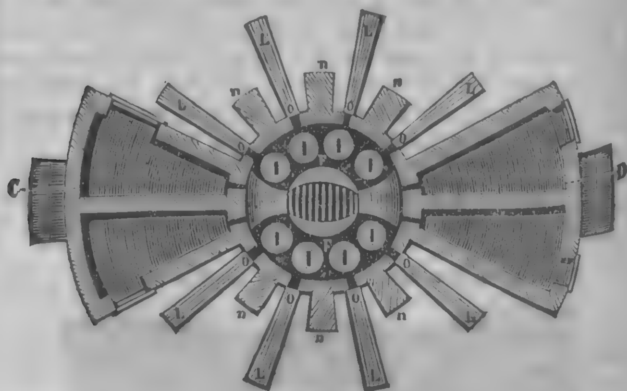


Fig. 359

corrispondente al sottoposto crogiuolo. Le dette aperture *oo* servono all'operaio per estrarre dal crogiuolo la materia fusa ch'egli deve lavorare.

N N sono compartimenti laterali che, come scorgesi nelle due figure, ricevono dal forno i prodotti della combustione, i quali poi per opportune aperture si disperdono nell'atmosfera. I compartimenti N N (detti *arches* dai Francesi) sono pertanto quasi forni a riverbero, nei quali si produce una temperatura assai elevata. Perciò s'impiegano essi vuoi a preparare la *fritta* delle materie da vetrificarsi, vuoi a scaldare a conveniente calore i crogiuoli nuovi (vedi figura 358). A caricare il combustibile servono due aperture praticate nelle pareti del forno sopra la graticola, ed alle quali si ha accesso pei due vôlti che sottostanno ai compartimenti N N. La figura 359 mostra la sezione orizzontale di muricciuoli *nnn*, i quali partendo dalle pareti del forno si dirigono in fuori a modo di raggi, limitando così tra di loro più spazii, ciascuno dei quali corrisponde ad una delle aperture *oo* sovrastanti ai crogiuoli, e per le quali l'operaio prende la materia da lavorarsi. Il genere di lavoro che siamo per descrivere esige che l'operaio si collochi in luogo alquanto elevato: perciò a ciascun dei fori *oo* sta dirimpetto un banco o palco di legno L L, che

si solleva di 1 metro od 1 metro e $^1/_2$, su cui l'operaio può salire all'occorrenza. I muricciuoli *nn* fanno sì che l'operaio che lavora ad uno dei crogiuoli non venga molestato dal calore che irradia dai fori adiacenti. Nel forno che abbiamo descritto sono otto i crogiuoli: essi hanno da 70 a 90 centimetri d'altezza, e contengono da 400 a 500 chil. di vetro in fusione.

La carica pel vetro da finestre varia secondo le officine. Nelle vetraie francesi usasi fare mescolanza di (1)

Sabbia	100	parti
Creta	da 35 a 40	»
Carbonato di soda secco . .	da 35 a 30.	»
Vetro in frantumi	180	»
Biossido di manganese . .	0,25	»
Arsenico bianco	0,20	»

Al carbonato di soda si sostituisce spesso una quantità equivalente di solfato di potassa misto a carbone.

V'ha tuttavia una differenza sensibile nella natura dei materiali che s'impiegano per la fabbricazione di questi vetri, secondo che si richiede in essi bianchezza più o meno perfetta. Alcuni vetri da finestra hanno una tinta verdognola, la quale tuttavia non è sensibile che allorquando si sovrappongano parecchie lastre le une alle altre, il che non nuoce alla loro bellezza. Condizione essenziale è che la loro pasta resista senza alterarsi all'umido atmosferico ed alle emanazioni che si svolgano negli abitati. Diamo qui la composizione di alcune paste di vetri da finestra di diverso grado di bianchezza.

Vetro verde.

Sabbia	100	parti
Potassa	da 20 a 25	»
Schiuma delle saline (2) .	8	»
Ceneri di legno	180	»
Frantumi di vetro . . .	da 120 a 180	»
Carbone di legno . . .	2	»

(1) Vedi DUMAS, op. cit.
Regnault dà pei vetri da finestre la medesima composizione; colla differenza che egli accenna ad una proporzione di vetro rotto oscillante tra 50 parti e 150.

(2) È ciò che i Tedeschi chiamano *pfannenstein* ed i Francesi *écaille:* è un

ovvero (1)

Sabbia	100	parti
Ceneri di pino	50	»
Ceneri di salice	150	»
Ceneri di paglia	40	»

Vetro semi-bianco.

Sabbia	100	parti
Potassa depurata	50	»
Creta	20	»
Nitro	$1+^1/_2$	»
Arsenico bianco	$1+^1/_2$	»
Biossido di manganese	$^1/_{12}$	»

ovvero

Sabbia	100	parti
Potassa calcinata	30	»
Sale marino	15	»
Calce	22	»

Vetro bianco.

Sabbia	100	parti
Potassa purificata	$52+^1/_2$	»
Creta	$14+^1/_2$	»
Biossido di manganese . . .	$^3/_5$	»
Vetro rotto	125	»

ovvero

Sabbia quarzosa	100	parti
Soda secca e purificata . . .	da 30 a 35	»
Creta	35	»
Frantumi di vetro	180	»
Biossido di manganese . . .	$^1/_4$	»
Arsenico bianco	$^1/_4$	»

§ **1541**. — Le materie, intimamente mescolate, talvolta s'intro-

misto salino che si separa dalle acque salse delle saline allorchè si evaporano nelle caldaie. Consiste in una mescolanza di carbonato e solfato di calce, solfato di soda ed alquanto sale marino.

(1) Composizione di vetri di Russia. — Vedi Knapp, op. cit.

ducono direttamente nei crogiuoli, tal altra si sottopongono ad una semi-fusione, con che si convertono in una massa agglutinata detta *fritta* (*fritte* dei Francesi), a cui talvolta si dà la forma di pani, coi quali si caricano i crogiuoli.

§ **1542**. — Il lavoro meccanico col quale si fabbricano i vetri da finestra è di due maniere diverse che qui descriveremo brevemente. Nel primo una conveniente quantità di vetro si conforma in cilindro cavo e retto, che, tagliato nel verso della sua generatrice, si distende in una lastra rettangolare (vetro cilindrato, *walzen-glas* dei Tedeschi); nel secondo la massa di vetro si converte in una specie di sfera cava, la quale, aperta per una parte e rammollita convenientemente, si muta in un disco perfettamente circolare col mezzo della forza centrifuga (a questa specie di vetri, che chiameremo *vetri a pomello*, danno i Tedeschi il nome di *mond-glas*, i Francesi il chiamano *verre à boudines*, gl'Inglesi *crown-glass*) (1). Questo secondo modo di lavorare il vetro è in uso in Inghilterra ed in Prussia, e specialmente pei vetri comuni.

Per lavorare il vetro a cilindri l'operaio è munito di una canna o tubo di ferro *ab* (fig. 360) che ha metri 1,50 incirca di lunghezza.

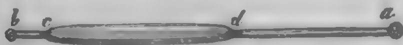


Fig. 360

L'uno dei suoi estremi *a* è quello col cui mezzo l'operaio prende dal crogiuolo quanto gli abbisogna di materia per fare un cilindro; l'altro *b* è quello per cui l'operaio soffia e spinge aria entro la canna, per dilatare e rigonfiare all'estremo opposto il vetro ancor molle. La parte di detta canna che l'operaio tiene tra le mani *cd* è munita di un invoglucro poco conduttore del calore, ossia è rivestita di un'incrostazione di legno bastantemente spessa.

Un operaio posto sopra uno dei palchi L L (fig. 359, pag. 448), a

(1) La denominazione di *mond-glas* significa *vetro foggiato a modo di luna*. La denominazione francese di *verre à boudines* deriva dal nodo o *pomello* che portano nel loro mezzo i dischi di vetro preparati con questo metodo. Non sapremmo veramente come tradurre queste denominazioni in italiano linguaggio se non colle voci di *vetro a disco* o *vetro a pomello*.

dirimpetto ad uno dei fori *o o* del forno, presa tra le mani la canna, di cui un aiutante già scaldò l'estremo *a* introducendolo in un'apertura a disegno praticata nelle pareti del forno, spinge il detto estremo *a* entro la pasta molle contenuta nel crogiuolo, e girandovela alquanto intorno al suo asse fa sì che vi aderisca una prima porzione di vetro. Estratta la canna, egli vi soffia blandamente per dilatare alquanto il vetro, mentre si raffredda e si solidifica. Ciò fatto, egli immerge la canna una seconda volta nel crogiuolo, e vi fa aderire nuova pasta, poi la trasmette al soffiatore.

Questi, affine di rendere più regolare la massa di vetro così presa, porta l'estremo della canna che ne è carica sopra una lastra di ferro A (fig. 361) chiamata *marmo* (*marbre* dai Francesi, *marbel* dai Tede-



Fig. 361

schi), posta su d'un sostegno alto di circa metri 0,65, su cui egli la fa rotolare a destra e a sinistra, conformando così il vetro in un cilindro per quanto è possibile regolare: ad ottener meglio questo intento egli respinge verso l'estremo della canna il vetro che sovr'essa aveva rifluito, al qual uopo egli si serve di una lama di ferro a taglio incavato (fig. 362); dopo ciò egli immerge nuovamente la canna nel crogiuolo, e ne riceve una nuova quantità di vetro che vi rimane aderente essa pure, e compie la carica necessaria per l'oggetto che si vuol produrre. A dare a questa una forma più regolare serve un ceppo di legno B (fig. 361), sulla cui faccia superiore è scolpita una cavità emisferica o piriforme, in cui si contiene alquanta acqua, e nella quale l'operaio porta la massa di vetro fissata sulla canna e ve la comprime alquanto perchè ne prenda la forma. Al vetro così conformato l'operaio ridona la mollezza perduta avvicinandolo alla bocca del forno e riscaldandovelo convenientemente movendolo sempre in giro, e quando il vetro è fatto cedevole egli comincia dal dilatarlo e rigonfiarlo al-



Fig. 362

quanto col soffiar nella canna tenuta verticalmente coll'estremo che porta la carica diretta in basso; così egli ottiene una massa piriforme del diametro di circa 3 decimetri (fig. 363); egli allora rivolge rapidamente la canna soffiandovi dal basso in alto: la massa del vetro si schiaccia allora sotto il proprio peso, e prende la forma indicata dalla figura 364, che l'operaio modifica ancora rivolgendo in basso rapidamente la canna, sicchè essa si converte in quella indicata dalla figura 365.



Fig. 363



Fig. 364

A questo punto l'operaio prende la canna per l'estremo per cui si soffia, e valendosi dell'altezza del palco su cui egli è collocato, imprime alla medesima un movimento di oscillazione, come quello del battaglio di una campana, soffiandovi entro di quando in quando, affinchè si conservi la regolarità della forma nella massa di vetro mentre si allunga, e prende la forma segnata dalla fig. 366. Se il vetro raffreddandosi presentasi meno cedevole del bisogno, l'operaio il va riscaldando con precauzione, e tosto che esso si mostra rammollito, egli rinnova la suddescritta operazione. A questo punto è necessario aprire l'estremo del cilindro ancora chiuso e conservante ancora tracce della forma primitiva. Perciò l'operaio accosta il cilindro all'apertura del forno, in direzione orizzontale, sostenuto da un cavalletto portatile, facendolo girare continuamente intorno al suo asse, e tenendolo così esposto al calore finchè la sua parte chiusa o siasi fatta molle; a quel punto l'operaio soffia fortemente aria col mezzo della canna nel cilindro, sicchè la parte sua rammollita si dilata e si rompe (fig. 367). Ciò fatto, e prima che il vetro siasi solidificato, l'operaio taglia con una forbice gli orli dell'apertura praticata, talchè perfetto ed aperto riesca il cilindro (fig. 368). Tosto l'operaio prende la canna a due mani e l'agita fortemente per l'aria, perchè il vetro prontamente si raffreddi.



Fig. 365



Fig. 366

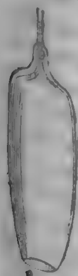


Fig. 367

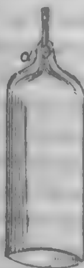


Fig. 368

Allora si colloca il cilindro sopra una tavola: una goccia d'acqua che si fa cadere sul punto dov'esso è unito alla canna ne lo distacca di netto: determinata la lunghezza del cilindro, la quale corrisponde ad una dimensione stabilita pel genere di vetri che si fabbrica, l'operaio prende nel crogiuolo alquanto vetro fuso col mezzo di un'asta di ferro, e la fa colare, secondo la linea *cb* (fig. 369), verticalmente all'asse del cilindro, da cui si stacca tosto la calotta per cui esso aderiva alla canna.



Fig. 369

§ **1543**. — Per convertire il cilindro in una lastra conviene ora tagliarlo nel verso della sua lunghezza. Perciò, collocato orizzontalmente il cilindro sopra una tavola, vi si fa scorrere lungo la retta *cd* (fig. 370), una delle sue generatrici, una goccia d'acqua fredda, poi sulla medesima retta si fa scorrere un pezzo di ferro rovente che determina immediatamente il taglio del cilindro secondo la linea tracciata.



Fig. 370

Resta ora a sviluppare il cilindro, appianandone le pareti, perchè si cangi in una lastra piana; la qual cosa si eseguisce entro il forno che è rappresentato dalle figure 371 e 372 (che i Francesi chiamano *fourneau d'étendage*). In queste figure scorgesi chiaramente che il forno è diviso in due compartimenti, dei quali uno V è destinato allo spiegamento dei cilindri, l'altro U al ricuocere le lastre già spiegate. Il suolo del forno è orizzontale, ed in esso sono praticate parecchie aperture *ooo*, per le quali penetra nei compartimenti accennati la fiamma del combustibile che si brucia sotto il suolo medesimo, siccome si scorge nella figura 371. I due compartimenti sono separati da un muricciuolo verticale, il quale tuttavia non tocca il suolo del forno, ma lascia libera un'apertura o fessura *ii* alta alcuni centimetri e lunga quanto è d'uopo perchè per essa comunichino i due compartimenti, ed una lastra stesa possa farsi passare dall'uno all'altro. I cilindri già tagliati, siccome dicemmo in precedenza, sono introdotti per l'apertura O (fig. 372), e spinti pel canale di cui tale apertura è il termine estremo, e che sbocca nel compartimento V. Questo canale è munito al suo pavimento di due regoli paralleli, sui quali facilmente si fanno correre spingendo

per l'apertura O i cilindri da stendersi. Esso canale inoltre serve di camino per cui la fiamma e l'aria bruciata escono dal forno, così che in esso la temperatura va crescendo dall'apertura O verso V, dove, giungendo i cilindri, sono portati a tal grado di calore che ne determina il rammollimento. Parte essenziale del forno che descriviamo è il suolo, il quale dev'essere orizzontale e piano quanto è possibile, interamente scevro d'irregolarità o fessure: esso è fatto sovente con una lastra di ferraccio, per lo più con argilla refrattaria mista con sabbia od argilla cotta (*cemento*), su cui si pone una tavola alquanto alta di vetro *abcd*, sulla quale debbono appoggiarsi i cilindri nello stendersi in lastre. Per impedire che queste aderiscano alla superficie del suolo si usa di coprir quest'ultimo di alquanto gesso in polvere, talvolta di calce sottilmente divisa, la quale si getta nel focolare sottoposto, e trascinata dalla corrente d'aria viene a cadere sul suolo in forma di tenuissima polvere. La tavola di vetro che serve a tal uso dopo breve tempo si divetrifica: ciò talvolta non toglie che essa possa ancora servire, quando cioè la sua superficie si conserva liscia ed uniforme: in caso diverso d'uopo è cangiarla con altra nuova.

Fig. 371





Fig. 372

Il cilindro di vetro, giunto nell'area del compartimento V, è da un operaio, che è deputato esclusivamente a questo lavoro, condotto sulla tavola accennata; quivi esso si rammollisce, e l'operaio

introduce nel forno un regolo di ferro con cui egli comincia a destra ed a sinistra a spiegare il cilindro, che, rammollito, si apre e si appiana (fig. 373). Poi egli compie l'operazione servendosi di una bara di ferro, che porta ad uno de' suoi capi una massa del medesimo metallo, ben pulita o di legno (fig. 374), colla quale egli

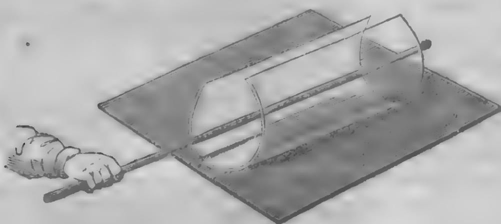


Fig. 373

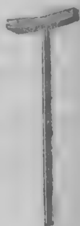


Fig. 374

spiana la lastra facendovela scorrer sopra rapidamente a modo di rastello su tutta la sua superficie. La lastra così appianata deve ora essere trasportata nel compartimento U (fig. 371) dove lentamente si raffreddi. Perciò essa viene spinta orizzontalmente attraverso alla fessura *ii* nel detto compartimento: e tosto un altro operaio vi introduce un regolo di ferro sottile terminato da due rebbi (fig. 375) e lo insinua sotto la lastra, la quale, già rassodata, si presta ad essere sollevata e collocata di costa entro il forno stesso, nella parte di questo che è meno riscaldata, ed in cui si abbandona al raffreddamento. Nella figura 371 si scorgono piccole spranghe di ferro *ff* collocate trasversalmente: contro esse si appoggiano le lastre drizzate di costa: cominciasi pertanto dal collocare in sito una di queste spranghe, sopra cui si vanno appoggiando le lastre: poi quando il numero di queste è tale da far temere che



Fig. 375

il peso di nuove lastre possa farle rompere, si colloca una nuova spranga, e contro essa si appoggiano nuove lastre, e così di seguito, finchè ripieno essendo il compartimento U, si cessa il lavoro e con esso il fuoco, e si abbandona il forno al raffreddamento. Questo essendo compiuto, tolgonsi le lastre e si portano nei magazzini.

§ 1544. — I vetri ondulati, dei quali si muniscono spesso le finestre, e servono ad impedire la vista degli oggetti attraverso ad essi, senza togliere il passaggio alla luce, si ottengono soffiando un cilindro entro un modello di bronzo la cui superficie porta scanalature incavate corrispondenti ai rilievi ed alle ondulazioni che si desiderano. Il resto del lavoro è uguale al descritto.

§ 1545. — La fabbricazione dei vetri a disco od a pomello (*verres à Boudine*) è diversa alquanto dalla precedente. Comincia l'operaio dal prendere nel crogiuolo, col mezzo della canna, la quantità di pasta necessaria per fare un disco, e soffiando moderatamente, la conforma in sferoide (fig. 376) di piccol diametro, che quindi, nuovamente rammollita, dilata in uno sferoide maggiore, a pareti per quanto puossi di spessezza uniforme (fig. 377). L'operaio allora avvicina la massa del vetro così conformata alla bocca del forno, e la rammollisce, ed insieme imprime alla canna un vivo movimento di rotazione intorno al suo asse, per cui lo sferoide si allarga e si appiana nel suo fondo opposto alla canna (fig. 378). Ciò fatto, un aiutante operaio intinge nel crogiuolo un'altra canna, e vi fissa alquanto vetro, cui, molle ancora, applica sul centro della parte compianata della massa vetrosa, sicchè vi aderisca, ed immediatamente

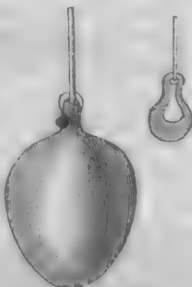


Fig. 376

Fig. 377

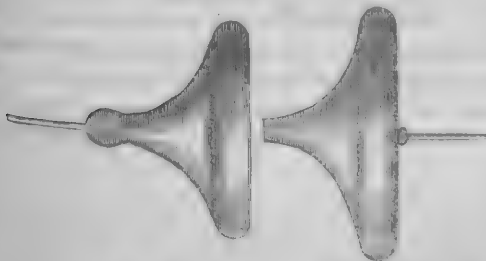


Fig. 378 Fig. 379

l'operaio taglia il collo dello sferoïde, che allora presenta la forma rappresentata dalla fig. 379. Il collo essendo ancora cedevole, l'operaio

v'introduce un pezzo di legno, col quale lo allarga tutto all'ingiro, sicchè la massa del vetro a questo punto prende la forma segnata dalla fig. 380. Resta ora a spiegare in un piano perfetto l'involucro di questa specie di *campana*: ciò si fa presentandola all'apertura *a* assai vasta di

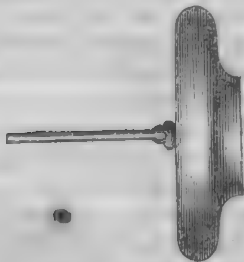


Fig. 380

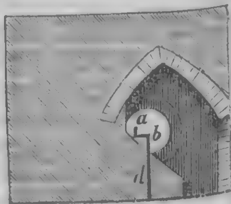


Fig. 381

un forno (fig. 381), da cui esce una fiamma assai viva: l'operaio si pone d'innanzi a questa apertura, protetto da troppo forte irradiazione di calore dal muricciuolo sporgente *d*, alquanto discosto dalla apertura suddetta: egli appoggia la canna sopra un cavalletto *b* od uncino di ferro, che gli serve di sostegno: la fiamma tosto invade e rammollisce la massa vetrosa, a cui l'operaio imprime un movimento di rotazione, che lento in sul principio, si fa poi rapidissimo quando il vetro si è fatto molle; cede esso allora alla forza centrifuga, e si distende in un disco, il cui piano è verticale alla canna (fig. 382), il cui

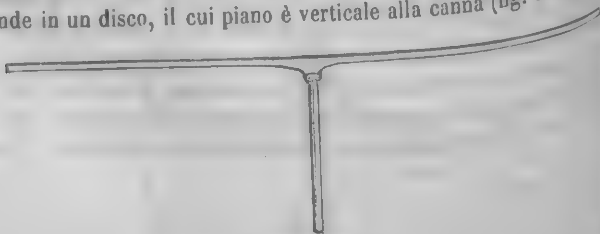


Fig. 382

diametro può ascendere fino ad 1m,80, e la cui spessezza è quella di un vetro da finestre, uniforme in tutto il suo ambito, eccetto verso il centro dov'esso è alquanto più spesso. L'operaio toglie allora il disco dalla bocca del forno, e sempre continuando nel movimento di

rotazione, lo porta al forno di raffreddamento, dove il colloca sopra un letto orizzontale e piano di cenere calda, e dato un colpo alla canna, e staccatala, volge di costa il disco nel forno medesimo dove lo abbandona a lento raffreddarsi.

§ **1546.** — I dischi così preparati debbono quindi venir tagliati in rettangoli o quadrati per adattarli al loro uso. La parte di mezzo (boudine, *œuil de bœuf*, *ochsenaughe*), che porta sporgente quella massa di vetro che aderiva alla canna, si destina od a rifondersi, od a finestre di povere case (1). Quindi vi ha perdita assai rilevante di materia, che deve riportarsi nei forni per nuove fondite. Pregiansi certamente i vetri così fabbricati per uno splendore straordinario della loro superficie, splendore che per lo più si desidera nei vetri preparati coll'altro metodo, che pure è divenuto per così dir generale.

§ **1547.** — Il metodo di fabbricazione dei vetri da finestra, col mezzo *dei cilindri* (§ 1542), è pur quello col quale si fanno le così dette *lastre di vetro* (*verre en tables*) (2), i cilindri e le campane di forme diverse, colle quali si coprono i vasi da fiori, i penduli che pongonsi sui cammini ecc.

§ **1548.** — Il lavoro dei cilindri, come si scorge, non ha per così dire limiti quanto alle dimensioni degli oggetti che si producono, lastre o campane che siano.

In alcune officine si soffiano cilindri con dimensioni gigantesche; in esse il palco, su cui è collocato l'operaio, prende altezza maggiore di quella che abbiamo indicata (§ 1540). Di più l'operaio si giova per la dilatazione del cilindro di alquanta acqua che egli spinge colla bocca per mezzo della canna nel cilindro ancor caldo, la quale col dilatarsi, e col mezzo della sua tensione, coadiuva all'insufflazione.

§ **1549.** — **Fabbricazione dei vetri cavi.** -- Dicemmo comprendersi sotto questa denominazione tutti quei vetri, che prendono la forma di recipienti, quali sono bottiglie, fiaschi, bicchieri, tubi ecc.

(1) Chi visita le città manifattrici d'Inghilterra (Manchester, Liverpool, ecc.) vede le finestre delle case abitate dagli operai, guernite, per dir così, tutte di vetri di piccole dimensioni, tutti portanti nel centro il pomello od *occhio di bue* accennato.

(2) Le lastre differiscono dai vetri da finestra in ciò che la loro maggiore dimensione corrisponde alla circonferenza del cilindro spiegato, mentre la minore rappresenta la lunghezza del cilindro. Esse sono in generale più spesse che i vetri comuni.

La costruzione dei forni per la fabbricazione di cotesti vetri non si allontana da quella del forno descritto più sopra.

Vetro da bottiglie. — La composizione di questo vetro deve essere tale, che più si concilii col buon mercato che colla bellezza del prodotto. Il colore di questa sorta di vetro può essere verde-chiaro, o verde-scuro, volgente al giallo-scuro, talvolta quasi nero. Importante condizione di questo vetro, che deve resistere all'azione del vino, dell'aceto, talvolta anche de' prodotti chimici acidi, si è la sua inalterabilità in contatto dei detti liquidi. Esso pertanto non deve contenere eccesso di base. Le misture variano assai secondo i paesi; eccone parecchie:

Bottiglie di vetro di Sciampagna.

Sabbia	100
Feldspato	200
Calce	20
Sale marino	15
Scorie di forni a ferro	125

Vetro da bottiglie comuni francesi.

Sabbia	100
Soda dei vareck	da 30 a 40
Ceneri lisciviate	da 160 a 170
Ceneri vergini	da 50 a 40
Argilla ferruginosa	da 80 a 100
Vetro rotto	100

Vetro da bottiglie di colore verde-scuro.

Sabbia	100
Solfato di soda secco	20
Sale dei saponai (1)	18
Ceneri lisciviate	50 incirca
Vetro raccolto nel forno	39
Vetro verde in frantumi	179
Basalto	45

(1) Residuo dell'evaporazione dei lisciviì dei saponai, superstiti alla fabbricazione del sapone.

Vetro da bottiglie inglese.

Sabbia	100
Ceneri dei vareck (Kelp.) . . .	da 40 a 90
Ceneri di legno lisciviate . . .	160
Ceneri di legno vergini	da 30 a 40
Argilla	da 80 a 100
Frantumi di vetro	100

Vetro da bottiglia di una vetraia presso Lione.

Sabbia del Rodano	100
Solfato di soda	8
Carbonato di calce	10
Carbone in polvere	6

§ **1550**. — Dalle cose dette si scorge essere questi vetri variabili assai nella loro composizione, a cui possono prender parte le basi diverse, potassa, soda, calce, magnesia, allumina, sesquiossido di ferro. Le sabbie, che s'impiegano nel preparare cotesti vetri, sono ferruginose: l'ossido di ferro concorre a render facile la fusione, onde è che sifatte sabbie si preferiscono alle pure. L'ossido di ferro colora il vetro in verde. Giova tuttavia eliminare dalle sabbie le materie troppo grossolane, al che basta il farle passare per mezzo d'un setaccio. L'argilla che s'impiega in alcune officine, dev'essere calcare (marnosa) e ferruginosa, poco tenace, facile a ridursi in polvere: non s'impiega argilla quando la sabbia è essa stessa argillosa: giova allora sostituirvi una corrispondente proporzione di carbonato di calce. Le ceneri lisciviate si seccano e si setacciano prima di adoperarle. Le ceneri vergini debbono essere di buona qualità, provenienti per lo più da focolari domestici, sui quali si brucia legno o carbone. Si può sostituire al solfato di potassa il *natron* o la soda greggia, purchè si aggiungano ceneri vergini, le quali forniscano potassa. Per ottenere bottiglie di tinta rossiccia, si adoperano materiali poco ferruginosi, e si aggiunge al miscuglio una quantità conveniente di biossido di manganese.

Un forno a bottiglie contiene per lo più 6 crogiuoli, alti da 92 a 96 centimetri, e di diametro eguale all'altezza: la spessezza loro è di 10 a 12 centimetri. La materia si prepara per lo più convertendola

in fritta nei compartimenti del forno scaldati a calore perduto. I crogiuoli si riempiscono di fritta, e quando questa prima carica è fusa, si aggiunge nuova materia, e si spinge più fortemente il fuoco fino a perfetta fusione, la quale ha luogo dopo 7 od 8 ore. Si scema allora il fuoco per dare al vetro la pastosità necessaria pel lavoro. È qui pure necessario mondare il vetro dal *fiele*, specialmente quando si adoprano mescolanze di sali, nei quali si trovino abbondanti cloruri, quali sono le sode dei vareck.

§ **1551.** — Il lavoro del fabbricare bottiglie è semplice assai. Un operaio prende all'estremo della canna, tuffandolo due o tre volte successive nel crogiuolo, tanto di vetro che basta per fare una bottiglia; con alquanto esercizio raro è che egli non afferri la giusta misura, conveniente alla bottiglia che vuol fabbricare: egli quindi trasmette la canna al soffiatore; questi comincia per dare alla massa del vetro la forma d'un uovo (fig. 383) a breve collo, che egli segna contro la costa del *marmo*; poi scalda nuovamente il vetro alla bocca del forno e lo rammollisce, e fatto docile, lo introduce in uno stampo di bronzo o di terra, la cui cavità corrisponde all'ampiezza ed alla forma del ventre della bottiglia, ch'egli allora dilata col soffiarvi entro fortemente, sicchè si adatti alla cavità del modello. Tolta da questo la bottiglia, l'operaio ne presenta il fondo alla bocca del forno, e ve lo rammollisce, poi egli la volge col fondo in alto (fig. 384), e facendola girare intorno al suo asse, ne avvalla a modo di cono rientrante il fondo stesso, appoggiandovi convenientemente per uno de' suoi angoli una lastrella rettangolare di lamiera di ferro (fig. 385). Ciò fatto, egli fa cadere una goccia d'acqua sul collo, presso l'estremo della canna, e con un colpo su quest'ultima ne distacca la bottiglia, a cui non rimane a farsi che l'orifizio od imboccatura. Per ciò egli fissa nel centro del fondo avvallato della bottiglia l'estremo di una canna munita di alquanto vetro (fig. 386): poi prende colla *cordelina* (§ 1515) alquanto vetro dal crogiuolo, e lasciandolo cadere in forma di filo, fa sì che questo si avvolga a qualche millimetro di distanza dall'orifizio, e vi

Fig. 383

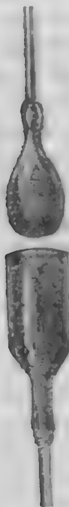


Fig. 384



Fig. 385

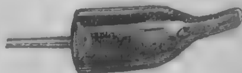


Fig. 386

formi una specie di collare; finalmente egli porta la bottiglia verso la bocca del forno, e ne scalda l'orifizio, a cui, rammollito, egli dà la forma leggermente conica col mezzo di una tanaglietta di ferro, che v'introduce ed appoggia sugli orli, mentre muove la bottiglia in giro intorno al suo asse. La bottiglia essendo terminata, il soffiatore la rimette ad un aiutante, che la porta nel forno di raffreddamento, staccandola dalla canna con un legger colpo su questa.

§ **1552**. — Le bottiglie di forma sferica, come le grandi *dameggiane* rotonde, si soffiano senza modello: a rendere agevole il dilatare la massa vetrosa, che in quest'ultimo caso è di mole considerevole, giovasi l'artefice del vapore d'acqua, cioè spinge colla bocca entro la bottiglia già alquanto dilatata, tanto d'acqua quanta ne può contenere nella bocca, poi chiude col pollice l'orifizio della canna, sicchè il vapore svolgendosi dilati colla sua pressione il vetro ancor molle e cedevole.

§ **1553**. **Vetro cavo bianco.** — Poniamo qui la composizione di alcuni di questi vetri.

Vetro per le fiale dei farmacisti (verre à pivette *dei Francesi*).

Sabbia bianca	100	
Carbonato di potassa impuro . .	30	35
Calce	17	
Ceneri	110	120
Biossido di manganese	1/4	1/2
Frantumi di vetro		

Altro più bianco.

Sabbia	100	
Soda greggia contenente calce . . .	100	
Vetro rotto	100	
Biossido di manganese	1/2	1

Vetro bianco fino.

Sabbia	100
Potassa calcinata	65
Calce sfiorita	6
Vetro bianco rotto	100
Biossido di manganese	1/2

Vetro bianco per gli strumenti destinati ad uso de' laboratorii di chimica.

Sabbia bianchissima	100
Potassa	41.4
Calce	17.5

§ **1554.** — Trasparenza e bianchezza sono qualità, che si richieggono in questa qualità di vetri, i quali sono in generale meno fusibili dei vetri comuni. I materiali, che si adoprano, sono per quanto si può scevri di allumina e di ossido di ferro: si aggiunge il biossido di manganese come mezzo di scoloramento. Il vetro per strumenti chimici vuol'essere inattaccabile dagli acidi, perciò povero di basi. Egli è con così fatti vetri, che si fanno arredi ordinarii da tavola (*gobletterie*).

§ **1555.** — Coi vetri bianchi si fanno pure i tubi di vetro pei laboratorii. Poche parole bastano per far comprendere come si proceda nel fabbricare i tubi. L'operaio carica l'estremo della sua canna con una certa quantità di pasta di vetro, a cui dona la forma di una pera (fig. 387), operando come già abbiamo detto, rotolandola cioè sul *marmo*, e soffiandovi entro moderatamente. Egli rammollisce quindi nuovamente il vetro alla bocca del forno, ed un altro operaio prende un'asta di ferro, la intinge nel crogiuolo, e presa una piccola massa di vetro la fissa nel centro del fondo del vetro già gonfiato e rammollito dal soffiatore (fig. 388). Allora i due operai, tenendo l'uno la canna, l'altro l'asta suddetta di ferro, si allontanano l'un dall'altro; la massa piriforme prende così la forma rappresentata dalla figura 389.



Fig. 387

Fig. 388 Fig. 389



Fig. 390

La parte più sottile del mezzo si raffredda tosto e s'indurisce, ma si conserva molle quella maggior quantità che sta unita alla canna ed all'asta, talchè allontanandosi di continuo i due operai, essa si allunga (fig. 390) e si foggia a lunga canna, la quale conserva nell'in-

terno la cavità fatta cilindrica e concentrica alle sue pareti. Per evitare che il tubo riesca incurvato, gli operai lo stendono ancora pieghevole sul suolo bene appianato, su cui esso si raffredda. Si taglia quindi il tubo in pezzi di maggiore o minor lunghezza, ordinariamente di 1 metro. I tubi di vetro raramente riescono perfettamente cilindrici, e di diametro uniforme. Nella stessa maniera si fanno i tubi capillari, che debbono servire alla fabbricazione dei termometri. Pei tubi di diametro alquanto ragguardevole e di pareti sottili torna indispensabile che prima di trarli, o nell'atto in cui si traggono, vi si soffi entro con una certa forza, affinchè le loro pareti non si avvizziscano, e la loro rotondità si conservi.

§ **1556.** — Da quanto abbiam detto risulta che nella composizione dei vetri, coi quali si fanno i tubi, non si rinviene piombo: dobbiamo tuttavia avvertire, che spesso assai i tubi destinati ad usi chimici sono piombiferi: ciò si fa talvolta per renderli più fusibili; tal'altra, perchè nella loro pasta s'introducono frantumi di vetro, tra i quali alcuni piombiferi.

§ **1557.** — **Vetro di Boemia.** — Ai vetri bianchi più pregiati si riferisce il vetro di Boemia, detto anche cristallo di Boemia, di cui si lodano la pura bianchezza e la trasparenza perfetta. La composizione di questa sorta di vetri è quella di un silicato di calce e di potassa preparato con materiali purissimi, e convenientemente scolorato. Dumas e Peligot analizzarono un vetro proveniente di Boemia, e vi trovarono la seguente composizione:

Silice	76
Potassa	15
Calce	8
Allumina	1 (1)

Le materie che si adoprano per la fabbricazione di questo vetro sono la silice, la potassa purificata e la calce nelle proporzioni seguenti:

(1) Proveniente dai crogiuoli.
Le proporzioni del miscuglio dei crogiuoli sono,

Silice	100	parti
Calce viva	12	»
Carbonato di potassa	28	»

	1	2
Sabbia bianca	100	100
Potassa purificata . .	50 — 60	30
Carbonato di calce . .	8	Calce 18 (1)
Vetro rotto	40	
Biossido di manganese .	3/4	

Per fabbricare vetri da finestre ed altri oggetti servienti ad uso di tavola, come bicchieri, bottiglie e simili, si adoprano pure le seguenti composizioni:

Quarzo in polvere	100	140	120
Carbonato di potassa (2) . .	60	64	66
Calce	20	24	25

Come mezzi scoloranti si usano l'acido arsenioso, il biossido di manganese, il nitrato di potassa. Il vetro di Boemia si fonde e si lavora in egual maniera che gli altri vetri. La fusione ha luogo in crogiuoli aperti, sui quali perciò la fiamma circola liberamente: precauzione pertanto per una buona fabbricazione di questo vetro, si è l'impiegare un combustibile, il quale arda con fiamma chiara non carbonosa (3). Tale è il legno resinoso secco, diviso in piccoli pezzi. L'aria deve sempre aver libero passaggio attraverso la graticola. La composizione del vetro di Boemia rende necessaria una forte temperatura per renderlo liquido: si può accrescerne la fusibilità con aggiungervi alquanto acido borico, alla dose di qualche centesimo (Mäes e Clemandot) (4). Il vetro bianchissimo e di trasparenza mirabile, che dicesi *crown-glass* (5), è appunto uno dei prodotti, che con grande successo si fabbricano nelle vetraie di Boemia. La riuscita della fab-

(1) Secondo Payen:

Silice	100	parti
Potassa pura	30	»
Calce viva	15	»

(2) Il carbonato di potassa si depura collo sciogliero in piccola quantità d'acqua. I sali stranieri non si sciolgono: il liquido si evapora a secco ed il residuo si calcina.

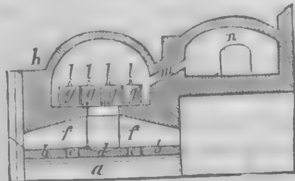
(3) Non potrebbesi a tal uso adoprare il litantrace od altro combustibile che ardesse con fiamma foligginosa.

(4) Vedi *Technologiste*, pag. 188. 1850.

(5) La denominazione di *crown-glass* è inglese, e con essa s'indicava altra volta

bricazione dipende dalla purezza delle materie prime. La silice è quarzo ialino (§ 335), che s'incontra nel letto dei torrenti, per lo più la varietà di colore nerognolo (quarzo affumicato, *quarz enfumé*), che si arroventa entro forni a riverbero, poi si getta entro acqua fredda per renderlo facile a triturarsi, operazione che si fa entro mortai di legno con pestelli armati di teste di quarzo. Potassa e calce, si scelgono fra le più pure. Il combustibile è esclusivamente il legno. La forma dei forni usati in Boemia è rappresentata dalle figure 391 e 392 : *g g* sono i crogiuoli; essi hanno 0,40 di diametro alla bocca, e 0,35 al fondo. La loro altezza è 0,45. Le loro pareti sono spesse 0,03 alla bocca, e 0,04 al fondo. La carica è di 70 chilogr. di materia già torrefatta ed agglutinata in *fritta*. La materia fondendosi perde da 15 a 20 % del suo peso per acqua, acido carbonico ed alcali, che si disperdono. Da ogni crogiuolo si ricava da 45 a 50 chil. di vetro lavorato. La fusione dura da 12 a 18 ore; il lavoro da 14 a 15: *a* è il ceneraio del forno, *b b* le graticole, *f f* il focolare, per cui s'innalza la fiamma ad involgere i crogiuoli; *l l* sono le bocche, per le quali l'operaio estrae la materia dal crogiuolo; *k* è la base su cui si regge il vôlto del forno, che è costrutto con argilla refrattaria battuta; *i* è una porta murata durante il lavoro, e che si apre sia per estrarre dal forno i crogiuoli guasti, sia per introdurne dei nuovi; *n* è un forno secondario nel quale si pongono a ricuocere i vetri già fabbricati. Penetra in questo forno la fiamma perduta del focolare, condottavi per mezzo del canale *m*. Sul forno *n* spesso v'ha ancora un compartimento per l'essiccazione del legno. Gli oggetti da ricuocersi si pongono entro vasi cilindrici di argilla collocati entro il compartimento *n*, i quali si estraggono quando sono pieni, e si collocano

Fig. 391



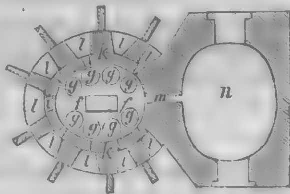


Fig. 392

un vetro anche verdognolo che si fabbricava in lastre col metodo della forza centrifuga che descrivemmo a § 1545.

a raffreddarsi in un angolo dell'officina, chiusi da un coperchio di lastra di ferro (1).

I vetri di Boemia si distinguono per la loro leggerezza e per lo splendore che gl'impartiscono il taglio e la pulitura. È il vetro di questa natura destinato, per dir così, esclusivamente a fabbricazione di oggetti di lusso, come lastre per finestre di ricchi appartamenti, o per vetture, coppe, lampadarii ecc. Usasi il *crown-glass* nella costruzione degli strumenti d'ottica accoppiato al *flint-glass*, o vetro piombifero, nelle lenti acromatiche.

§ **1558.** — Al vetro di Boemia si riferisce ancora quella varietà, che serve alla fabbricazione dei tubi refrattarii, detti tubi a combustione dai Chimici (*verbrennungs röhren*), che si adoprano nell'analisi delle sostanze organiche. Capaci di rammollirsi al calore intenso della fiamma del cannello, essi resistono a forte riscaldamento fra carboni accesi senza soffrire cangiamento di forma, senza rigonfiarsi, anche sotto una pressione di parecchi centimetri d'acqua. Taluni di questi tubi possono servire a molte combustioni successive, purchè le sostanze che in essi si scaldano non li alterino chimicamente. L'impiego di tubi di questa fatta ha contribuito maravigliosamente ai progressi della chimica dei corpi organici.

Parecchi Chimici sottoposero ad analisi il vetro di questi tubi; dai numeri ch'essi trovarono, risulta che la loro composizione poco si allontana da quella del vetro di Boemia, che si destina a far bicchieri, bottiglie, lastre ecc. (2).

(1) Vedi DEBETTE, articolo *Verre* nel *Dict. des arts et manufactures.* La composizione del vetro di Boemia, secondo questo Chimico, risulta da

Quarzo polverizzato	100
Potassa di prima qualità e calcinata . .	50 a 60
Calce viva	15 a 20
Acido arsenioso	1/4 a 1/2
Nitro	0 a 1
Biossido di manganese talvolta . . .	1/16 a 1/4

(2) Vedi la Tavola III, pag. 445, dove sono registrate le analisi di Berthier, Dumas e Gras sul vetro di Boemia.

Vetro di tubi refrattarii.

	(1) 1	2	3
Silice	73,13	76,0	74,0
Calce	10,43	8,0	7,2
Allumina	0,30	1,0	0,1
Sesquiossido di ferro .	0,13	—	
Ossido di manganese .	0,46	—	—
Magnesia	0,26	—	—
Soda	3,07	—	—
Potassa	11,49	15,0	18,5

Da queste analisi si scorge essere essenzialmente questo vetro un silicato di calce e di potassa, in cui l'ossigeno dell'acido silicico sta a quello delle basi cumulate come 6 : 1.

§ **1559**. — **Vetro da specchi.** — Usansi talvolta a fare specchi le tavole o lastre di vetro preparate vuoi col metodo dei cilindri, vuoi coll'altro dei dischi (2). Riesce tuttavia difficile ottenere in tal maniera specchi a superficie perfettamente piana, dai quali l'immagine degli oggetti si rifletta inalterata nelle sue forme. Oltracciò coi due metodi summenzionati non si potrebbero fabbricare lastre di dimensione in lunghezza e larghezza, quali si richieggono per gli specchi, coi quali al presente si adornano le sale, i caffè ecc., nè loro si potrebbe dare una proporzionata spessezza.

§ **1560**. — Le lastre da specchi voglionsi bianche per quanto è possibile, affinchè il colore degli oggetti non venga alterato, il che succede sempre che la lastra abbia una tinta anche lieve in giallo o verde. È inoltre indispensabile che il vetro, che a tale uso si destina, sia inalterabile all'aria, perchè non si appanni, e non perda la sua limpidità; nodi, bulle, vene e simili sarebbero difetti intollerabili in così fatti prodotti.

(1) 1. Media di due analisi istituite da Rowney.
2. Analisi di Peligot.
3. Analisi di Otto.
Vedi *Technologiste*, pag. 486. 1847.

(2) Del modo d'applicare l'amalgama di stagno agli specchi, e degli altri metodi che si tentarono per fabbricare specchi senza amalgama, diremo in altra occasione.

§ **1561.** — Il vetro da specchi è un silicato doppio di soda e di calce. Talvolta adoperasi a vece della soda la potassa, la quale meno facilmente dà un prodotto colorato; ma la soda rende la massa del vetro più fusibile, la qual cosa rende più facile tanto l'affinamento, quanto l'operazione del colare le lastre.

Si preparano le lastre da specchio colle seguenti proporzioni di componenti.

Manifattura di St. Gobin (1).

Sabbia pura di Senlis	100
Sale di soda puro	35
Calce sfiorita	5
Vetro in frantumi	100
Materie scoloranti	—

Secondo Schulter:

Sabbia bianca	100
Potassa pura	75
Calce	33
Sale marino	3
Nitro	7
Arsenico	1 1/2
Biossido di manganese	1/2

La fusione delle materie insieme mescolate nelle proporzioni indicate e la loro preparazione si eseguisce entro forni, simili a quelli che abbiamo già descritti con qualche modificazione, che riusciranno chiare dall'ispezione delle figure 393 e 394.

La figura 394 rappresenta lo spaccato verticale del forno. Secondo la retta xy, la figura 393 mostra lo spaccato orizzontale del forno medesimo, per una parte a livello dei crogiuoli, e per l'altra a livello del piano che li sorregge.

(1) Vedi Knapp, op. cit.

Payen, Pelouze, ecc., danno per questi vetri le seguenti composizioni,

Sabbia bianca	300	100
Carbonato di soda secco	100	33
Calce	43	14,3
Vetro rotto o calcino	300	100

AA sono i forni accessorii, i quali riscaldati dalle fiamme perdute

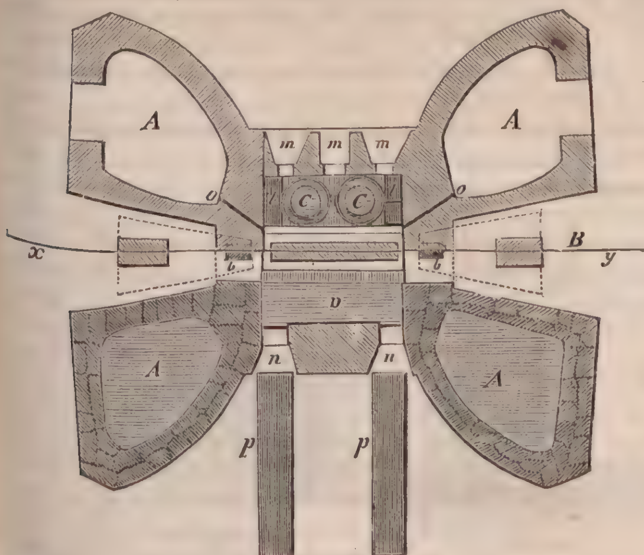


Fig. 393

del forno principale, servono ad arroventare i crogiuoli. B B sono

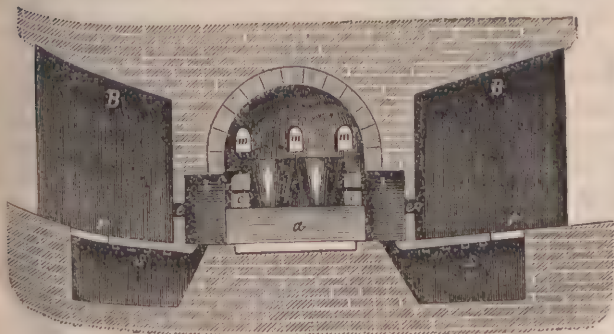


Fig. 394

due vôlte, che danno accesso al forno: esse sono separate col mezzo

di un muricciuolo verticale da due altre aperture *bb*, le quali servono ad introdurre e ad estrarre i crogiuoli entro il forno. Nel corso del lavoro la vôlta B è divisa da *b* per mezzo dell'accennato muricciuolo, in cui rimane l'apertura minore *e*, che serve ad introdurre il combustibile nel focolare. La fiamma generata dal combustibile, dopo aver circolato nel forno intorno ai crogiuoli, esce pei canali *o o*, e si lancia nei compartimenti A A. S, è il ceneraio: *r* è una apertura, per cui si modera il tirante d'aria: *a* è il banco, su cui stanno collocati i crogiuoli o recipienti, che servono alla preparazione ed alla fusione della massa vetrosa. Di questi ne sono di due forme: gli uni conici, detti propriamente *crogiuoli* (fig. 395), gli altri rettangolari (fig. 396), detti dai Francesi *Cuvettes*, dai Tedeschi *Wannen*, che noi

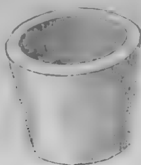


Fig. 395



Fig. 396

chiameremo *truogoli*. I primi sono destinati a fondervi i materiali mescolati in proporzioni convenienti; la loro capacità deve pertanto essere più grande di quella dei truogoli, i quali ricevono dai primi la massa già fusa, che poi in essa si affina. Ognuno di questi secondi recipienti deve contenere tanta materia, quanta se ne richiede per un getto di una lastra: perciò nel forno se ne pongono, secondo la larghezza delle lastre da fabbricarsi, di piccoli e grandi. Crogiuoli e truogoli stanno aperti se si lavora col combustibile vegetale: se si fa uso di litantrace, essi debbono tenersi chiusi. La figura 396 mostra la forma di un truogolo sulle cui pareti è scolpita una infossatura *b b*, col cui mezzo riesce facile l'afferrarlo e portarlo pieno di materia fusa sopra la tavola, su cui deve eseguirsi il gitto. Le figure 393 e 394 mostrano il collocamento dei crogiuoli *c c* e dei truogoli *l l* entro il forno durante la fusione. Nelle pareti del forno sono scolpiti due ordini di aperture; le superiori *m m* apronsi a livello dei crogiuoli, le inferiori *n n* sono a livello del banco *a*; egli è per queste ultime che si estrae il truogolo quando la materia fusa vuol essere colata.

Dinanzi a queste aperture trovansi le lastre di ferro pp, le quali servono a porvi sopra i truogoli quando si estraggono o s'introducono nel forno.

La fusione si fa come dicemmo entro i crogiuoli, nei quali si pongono le materie, e vi si scaldano finchè siano giunte a fusione. Contemporaneamente si scaldano accanto ai crogiuoli i truogoli, i quali già portati a rosso, si afferrano con una tenaglia, che s'insinua nella incanalatura bb, e si estraggono dal forno per venir mondati appunto da ogni materia straniera che vi fosse caduta, poi nuovamente s'introducono nel forno. A questo punto si procede al travasamento della materia fusa: perciò si comincia dal togliere dalla superficie del vetro fuso quanto v'ha di schiuma o fiele, poi col mezzo di un cucchiaio di rame si travasa la massa dai crogiuoli entro il truogolo, avvertendo di lasciare nei crogiuoli i grani di sabbia e gli altri corpi non fusi, i quali si deposero in fondo. Questa operazione, colla quale la carica di parecchi crogiuoli viene a raccogliersi entro un solo truogolo, giova a procurare una intima mescolanza, e perciò l'omogeneità della massa vetrosa. Il truogolo pieno si abbandona ancora a sè per parecchie ore, affinchè il vetro si affini, e compiutamente si sprigionino le bolle gasose, e più non si svolgano vapori di basi alcaline. La fusione nei crogiuoli dura per lo più 16 ore, l'affinamento nei truogoli richiede tempo più lungo, cioè da 24 a 48 ore. A riconoscere se il vetro è condotto alla voluta purezza, se ne prende un saggio di quando in quando, e se ne esplorano le qualità. Tostochè il vetro non lascia più nulla a desiderare, si cessa dal far fuoco, e si lascia che il forno si raffreddi alquanto (per 3 o 4 ore), finchè il vetro prenda quella consistenza che si richiede pel gitto. Colansi le lastre sopra una tavola metallica A (fig. 597) di ferraccio, ovvero di bronzo od ottone, di lunghezza e larghezza superiori a quelle delle lastre maggiori, che occorra di fabbricare; esse hanno da 3 a 5 metri di lunghezza, da 2 a 2,50 di larghezza, e spessezza di 10 a 15 centim. Una così ragguardevole spessezza riesce necessaria a cagione del forte riscaldamento che soffre la superficie la quale viene a contatto col vetro rosso di fuoco, per cui la tavola, se fosse meno spessa, s'incurverebbe. La superficie superiore della tavola vuol essere perfettamente piana: ai lati di essa, ed a distanza corrispondente alla larghezza della lastra che si vuole colare, si pongono due regoli metallici cc, alti da 1 a 2 centim.; la tavola è collocata di fronte al

forno di fusione, ed a tal distanza da esso, che facilmente si possa per le aperture *nn* (fig. 393) estrarre il truogolo, che contiene il vetro

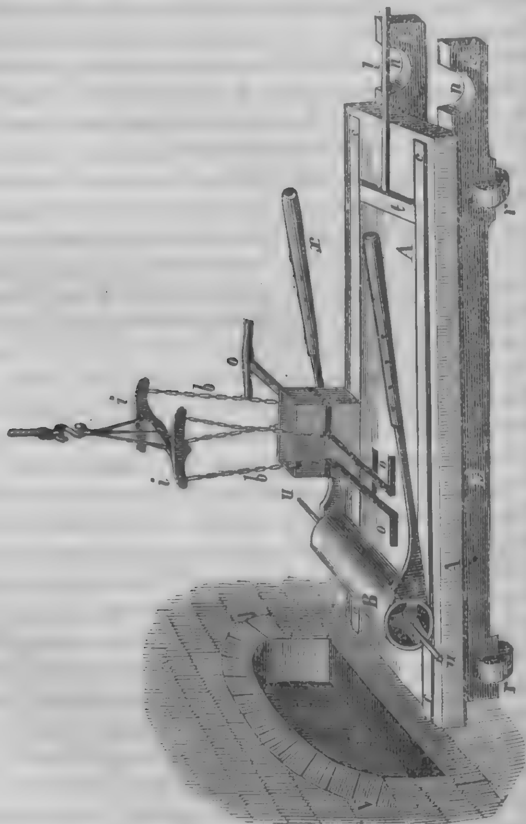


Fig. 397

da colarsi. Dietro alla tavola, e di livello ad essa, trovasi l'apertura V V del forno da ricuocere, il quale deve ricevere la lastra immediatamente dopo la colata. La tavola A metallica si scalda dapprima col coprirla di uno strato di carbone acceso, affinchè il vetro, che sovra essa si versa, non soffra raffreddamento troppo repentino. Essa tavola

è collocata sopra un telaio E, mobile sopra rotelle *rr*, perchè possa farsi scorrere convenientemente sia nell'atto che si cola la lastra, sia quando questa si fa passare nel forno da ricuocere. Pertanto con una tenaglia si afferra il truogolo, e si estrae dal forno, poi si piglia con un'altra tenaglia *oo*, a cui si uniscono le catene *bb*, le quali per mezzo di un telaio di ferro *ii* pendono da una gru, col cui mezzo il truogolo si solleva sopra la tavola A. Questa essendo ben monda dalle ceneri, s'inclina il truogolo in guisa che il vetro ne coli e cada sovr'essa, e presso uno de' suoi estremi; quivi trovasi un rullo metallico B, ossia un cilindro di ferro vuoto, mobile intorno ad un asse, il quale munito di lunghi manichi *uu*, si fa scorrere sopra i regoli *cc*, percorrendo tutta la lunghezza della tavola, mentre sovra essa si versa la materia fusa, avvertendo che questa si distribuisca quanto si può regolarmente. Il rullo scorrendo sul vetro molle, lo appiana e lo distende, e lo conforma in lastra, di cui una faccia corrisponde alla superficie della tavola, l'altra è formata dallo scorrere della superficie del rullo. Ad impedire che il vetro si spanda lateralmente oltre i regoli *cc*, servono le due sponde mobili *xx*, le quali tengonsi applicate al rullo mentre scorre sopra la tavola, e riconducono su questa la materia, che tenderebbe a superare gli orli succennati. Mentre si eseguisce questa operazione, un operaio fa scorrere sopra la tavola una specie di rastello piano *t*, munito di un manubrio *l*, col quale egli toglie dalla superficie della medesima anche i più minuti corpi stranieri, che verrebbero altrimenti ad aderire al vetro. Compiuta la spianatura della lastra, se rimane vetro eccedente il bisogno, lo si fa cadere entro un recipiente contenente acqua. Il rullo metallico, dopo aver percorsa tutta la lunghezza della lastra, viene ricevuto negl'incavi *nn* del telaio, che sostiene la tavola. Il truogolo vuotato è ricondotto ben tosto nel forno fusorio per essere nuovamente riempiuto di vetro destinato alla colata di una nuova lastra: frattanto tolgonsi i regoli dalla tavola, e la lastra distaccata da questa si fa scorrere nel forno a ricuocere, in cui la si adagia sopra un letto uniforme di sabbia. Quivi parecchie lastre, collocate orizzontalmente l'una accanto all'altra, si abbandonano a lento raffreddamento, il quale dura da 8 a 14 giorni, dopo il qual tempo esse si estraggono per essere sottoposte alle operazioni meccaniche, colle quali si puliscono. Esse infatti al loro uscire dal forno a ricuocere, hanno superficie irregolare, ed è mestieri toglierne ogni asprezza, e

dare alle due loro superficie l'uniformità, il parallelismo perfetto, e la lisciatura, che sono condizioni essenziali perchè si prestino a convertirsi in specchi: ad evitare lavori di pulitura inutili, si esamina ogni lastra all'estrarla dal forno a ricuocere, e se vi si scorge in qualche punto un difetto (grano di sabbia o bolla), si taglia in parecchie di minori dimensioni, cercando che la parte guasta sia eliminata.

§ **1562.** — L'eguagliare e pulire le lastre da specchi è operazione meccanica, che qui ci sarebbe inopportuno descrivere nei suoi particolari. Diremo solo che le lastre cominciano ad essere dirozzate fregandole l'una sull'altra con interposizione di sabbia silicea grossolana, bagnata con acqua, poi con sabbia più fina, e così si continua, finchè applicando un regolo sopra le superficie ché mutuamente si fregarono, si riconoscono esse essere perfettamente piane. Allora alla sabbia si sostituisce lo smeriglio, di cui pure si adoprano varie sorta, cominciando da quello che ha grana alquanto grossa, e terminando con quello che è in polvere sottilissima. La faccia delle lastre è a tal punto già levigata e piana, e non resta più che a compierne la pulitura, il che si fa fregandola con rosso d'Inghilterra (*colcotar* o sesquiossido di ferro preparato colla levigazione), che si applica sopra un pannolano, di cui s'involge una massa di legno, che per maggior efficacia di azione si carica di pesi. Nell'eseguire queste operazioni, è cosa indispensabile che le lastre siano disposte in un piano perfettamente orizzontale. La pulitura toglie ad esse $1/_3$ ed anche $1/_2$ della loro spessezza: egli è dopo questa operazione, che meglio si distinguono i difetti che per avventura fossero sfuggiti al primo esame: onde si comprende quanto importi l'impiegare ogni cura possibile, perchè l'impasto delle lastre riesca perfetto, tanto nella fusione, quanto nel gitto, perchè inutile non riesca l'opera lunga e costosa del pulimento.

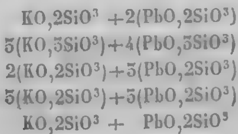
§ **1563.** — **Vetri piombiferi o cristalli.** — A questa categoria appartengono il cristallo comune, con cui si fanno arredi domestici da tavola, quali sono bicchieri, bottiglie ecc. Il cristallo, che specialmente serve a costruire strumenti ottici, e che con nome speciale si appella *flint-glass* o semplicemente *flint*, e quello finalmente che chiamasi *strasso* o *strass*.

La composizione del cristallo si rappresenta da un doppio silicato, le cui basi sono la potassa ed il protossido di piombo. Le proporzioni variano, siccome si scorge osservando i numeri conse-

gnati nella tavola a pag. 445, ma si possono tradurre in formole di equivalenti, nelle quali i due silicati (bi o trisilicati) si trovano in relazione ben precisa e stochiometrica (1). L'ossido di piombo, che prende parte più o meno rilevante nella composizione di questi vetri, dà ai medesimi una densità maggiore di quella che è propria dei vetri non piombiferi, loro impartisce la proprietà di meglio rifrangere la luce, ed inoltre ne cresce la fusibilità. V'ha un limite oltre al quale una maggiore proporzione d'ossido di piombo non potrebbe che tornar nociva, in quantochè darebbe al vetro una tinta gialla, e lo renderebbe troppo facile a rigarsi e guastarsi pel fregamento. Lo strasso, che è il più ricco di piombo, può contenere 156 di litargirio per 100 di silice: esso è già dotato di tale mollezza, che gli oggetti, che se ne fabbricano imitanti le pietre preziose, facilmente perdono il lustro loro, anche pel solo fregamento di corpi non ruvidi, quali sono gli abiti, i panni, o le mani di chi se ne serve.

§ **1564**. — L'ossido di piombo, che si adopera per comporre i cristalli, è il minio: il qual composto, combinandosi alla silice, perde una parte del suo ossigeno, e si cangia in protossido. A questa sua maniera di comportarsi devesi in parte attribuire la preferenza che gli si dà: l'ossigeno, ch'esso fornisce, può operare sul carbone che per avventura si fosse mescolato alla pasta, bruciandolo. L'alcali che si adopera è sempre la potassa, purissima; la silice essa pure deve essere esente quanto si può da corpi stranieri. La fusione del vetro piombifero vuol esser fatta entro recipienti, nei quali non penetri la fiamma del combustibile, specialmente se dotata di ragguardevole potere riducente, quale sarebbe ad esempio la fiamma fuligginosa del litantrace: nel qual caso avverrebbe senza fallo riduzione di una parte del piombo, il quale in forma di piccolissimi globetti si separerebbe nella massa vetrosa, e la colorerebbe in nero. Per ciò adopransi i crogiuoli coperti (*pots couverts*), dei quali la forma è rappre-

(1) Le composizioni comprese nella tavola summenzionata si rappresentano dalle formole seguenti:



$$KO,2SiO^3 + 2(PbO,2SiO^3)$$
$$3(KO,3SiO^3) + 4(PbO,3SiO^3)$$
$$2(KO,2SiO^3) + 3(PbO,2SiO^3)$$
$$3(KO,2SiO^3) + 3(PbO,2SiO^3)$$
$$KO,2SiO^3 + PbO,2SiO^3$$

sentata dalla figura 398, in cui si scorge che la parte superiore del crogiuolo è munita di una volta e di un collo, che si dirige orizzontalmente, e la cui apertura corrisponde alla bocca di lavoro del forno. Cotali crogiuoli hanno da 70 centim. di altezza e 60 centim. di diametro incirca alla loro parte superiore. Talvolta tuttavia lavorasi il cristallo in forni, nei quali i crogiuoli stanno aperti come nella fabbricazione dei vetri non piombiferi: in tal caso adoprasi come combustibile il legno.

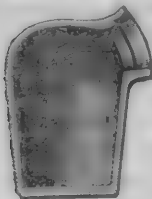


Fig. 398

§ **1565**. — Nella fabbricazione del cristallo comune per la fabbricazione di oggetti destinati ad uso domestico, quali sono bottiglie, bicchieri ecc., si adoperano le seguenti proporzioni:

Sabbia lavata e calcinata . . .	100	100
Minio	70	45
Potassa purificata	30	35

Ai quali materiali si aggiungono frantumi di cristallo in proporzione variabile, ed inoltre spesso o nitrato di potassa, od acido arsenioso, i quali operano come scoloranti. Giovevole torna alla bellezza del cristallo il sostituire ad una parte della potassa nitro purificato, giacchè esso è più facilmente esente da materie straniere, ed inoltre ha azione ossidante (1).

(1) Altre composizioni di vetri piombiferi:

Sabbia bianca	120	120
Minio	50	35
Potassa purificata	40	40
Nitro	20	15
Biossido di manganese	1/3	1/12

ovvero

Sabbia	30
Minio	20
Potassa purificata	8
Nitro puro	2
Acido arsenioso e biossido di manganese.	

Vedi Schubarth, *Handbuch*, ecc., vol. I.

L'uso del biossido di manganese è pericoloso per la facilità con cui esso colora il vetro in violaceo.

§ 1566. — La carica di un crogiuolo ascende ordinariamente a 300 chil., la fusione procede assai spedita, e richiede solo da 6 ad 8 ore, al più 14. L'affinamento è cosa facile, sia per la purezza dei materiali che si fondono, sia per la loro grande fusibilità. Talvolta si eseguisce la fusione in un crogiuolo, e quindi si travasa la massa fusa in un altro, in cui essa si affina. È da evitarsi la perniciosa influenza, che esercita sul cristallo il ferro: come corpo più avido di ossigeno che il piombo, riduce una parte del litargirio a piombo metallico, mentre esso si ossida: perciò il vetro in tal caso si colora tanto pel piombo ridotto, quanto pell'ossido di ferro, che vi si discioglie (1).

§ 1567. — Il lavoro, col quale il cristallo si conforma dall'artefice in oggetti cavi di foggia diversa, è assai somigliante a quello che si segue nelle officine, delle quali già discorremmo parlando del vetro da bottiglie, da fiale e simili. Gli oggetti prendono un abbozzo di forma col mezzo del rigonfiamento operato dall'artefice soffiatore: spesso si dà in parte agli oggetti la forma loro, col soffiarli entro uno stampo di bronzo o di ottone, formato di due valve, le quali si possono chiudere ed aprire. Ciò serve specialmente per quegli oggetti, che debbono essere tagliati esternamente, e lavorati a faccette. Questo modo di lavoro meglio si adatta al cristallo che al vetro, atteso che quello è più di questo fusibile. Gli oggetti lavorati in tal modo hanno tuttavia sempre la loro superficie sensibilmente ondulata e meno brillante di quella che si osserva negli oggetti soffiati nell'aria, perciò loro si dà per lo più la pulitura.

Le figure 399 e 400 rappresentano l'insieme di un'officina inglese pel lavoro del cristallo al carbon fossile. Sei crogiuoli coperti vi sono ordinati in cerchio sopra un banco circolare; disposti quali essi sono apronsi per sei bocche distinte, per le quali gli operai attingono il cristallo da lavorarsi. In un angolo dell'officina sta un forno speciale dove si portano gli oggetti lavorati a ricuocersi.

Il forno è collocato sotto un'alta cupola conica, che nella figura 399 è tronca, ma che s'innalza in punta smuzzata, che serve di camino generale, e promuove il rinnovamento dell'aria e l'eliminazione del fumo.

(1) Già dicemmo come in questi ultimi tempi siasi introdotto nella fabbricazione del cristallo l'ossido di zinco insieme con l'acido borico: in queste nuove composizioni si sostituì pure la soda alla potassa, onde il prodotto diventa un boro-silicato di soda e d'ossido di zinco.

§ 1568. — L'operazione del tagliare e pulire il cristallo è identica in essenza a quella, per cui si puliscono le lastre da specchi. Gli

Fig. 399



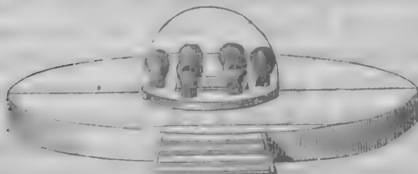


Fig. 400

oggetti da lavorarsi si presentano alla superficie di ruote giranti, che sovr'essi esercitano un fregamento, che vi scolpisce le facce consumandoli, e che dona quindi alle facce intagliate lo splendore voluto. Si digrossano pertanto gli oggetti col mezzo di ruote che sono di pietra arenaria o di gres; poi a queste si sostituiscono ruote o metalliche, o di legno, che si spalmano di smeriglio: finalmente si compie la pulitura col colcotar o colla pomice, e col mezzo pure di ruote metalliche o di legno, la cui superficie periferica s'isperge di tali sostanze. La forma, il diametro e la spessezza di tali ruote è varia secondo il genere di lavoro che si vuol compiere.

§ 1569. — Una particolare cura si richiede pel cristallo che dicesi *flint*, e che si destina come dicemmo alla costruzione degli strumenti ottici, quali sono i microscopii, i telescopii, ecc. È indispensabile che questo cristallo abbia in grado eminente l'omogeneità, e non vi s'incontrino nè bolle gasose, nè vene o striscie prodotte da materie di densità diverse. L'omogeneità riesce difficile a conseguirsi, a cagione della natura stessa dei materiali, di cui si compone questo cristallo, e specialmente della ragguardevole proporzione di piombo, che prende parte alla sua composizione. Ecco le proporzioni, che s'indicano come le migliori pel cristallo ad uso degli ottici.

Sabbia	300	300
Minio	300	300
Carbonato di potassa	90	90
Borato di soda	—	5,5
Nitrato di potassa	—	4
Acido arsenioso	—	1
Biossido di manganese	—	1

Bontemps sostituisce alla potassa la soda, adoperando

Sabbia purissima	200
Minio purissimo	200
Carbonato di soda puro calcinato . . .	60

Grande essendo la proporzione del minio, formasi tosto un vetro grandemente ricco di piombo, il quale, più denso, si raccoglie in fondo al crogiuolo, e sopra cui quindi si forma un composto meno piombifero e più leggero. A ciò si aggiunge la differenza delle temperature alle quali soggiacciono il fondo e le pareti dei crogiuoli, e finalmente l'azione che esercitano le materie componenti il cristallo sull'allumina del crogiuolo, onde nasce un vetro meno denso. Queste circostanze particolari rendono necessario che nella fabbricazione del *flint-glass*, che si destina ad uso degli ottici, si proceda in modo particolare, siccome siamo per dire.

§ 1570. — Entro un forno cilindrico, la cui forma è rappresentata dalla figura 401, scaldato già a temperatura elevata, s'introduce un crogiuolo, esso pure già portato a roventezza. La figura mostra quest'ultimo munito di collo orizzontale, che si apre dalla parte del forno dove trovasi la bocca di lavoro: questa disposizione pone

la materia che si fonde al riparo della fiamma del combustibile, la quale involge tutto l'ambito del crogiuolo, e girando sotto la volta *cc*

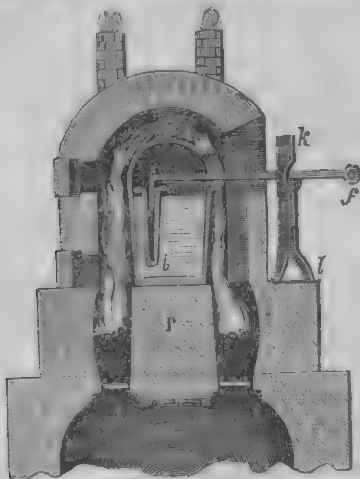


Fig. 401

si disperde poi per aperture opportunamente disposte in due camini laterali. Due canali orizzontali servono a gettare il combustibile sopra due graticole, alle quali l'aria perviene per l'ampio ceneraio C che sta sotto di esse. Il crogiuolo s'introduce per un'apertura ampia, che si lascia nella costruzione del forno, e che, collocato in sito il crogiuolo, si chiude con muratura, lasciandovi la bocca di lavoro.

Dato al forno così disposto il massimo grado possibile di temperatura, si comincia dal caricare una parte della composizione, 10 chil., ed un'ora dopo se ne aggiungono 20 chil., poi dopo due ore 40, e così mano mano finchè dopo 8 o 10 ore tutta la carica è compiuta. Chiudesi allora il crogiuolo, e si continua il riscaldamento per 4 ore, poi si procede al rimestamento della materia fusa, il che si fa nel seguente modo. Nel crogiuolo s'introduce un cilindro di terra refrattaria *a b* (figura 401), il quale s'immerge verticalmente nella massa vetrificata: poi nel cilindro stesso s' introduce un'asta di ferro *e* ricurva, fornita di lungo manico *f*, il quale è sostenuto da un

rullo, di cui va munito il cavalletto kl: col mezzo di questa asta puossi condurre in giro entro il crogiuolo il cilindro succennato ab, con cui si comincia in tal maniera a smuovere la materia fusa. Questa agitazione rimescola e fa uniforme la pasta del cristallo, e facilita lo svolgimento delle gallozzole gasose. Pochi minuti di questa operazione scaldano l'asta di ferro in modo che più non si può maneggiare: è d'uopo toglierla, chiudere il crogiuolo, attivare nuovamente il fuoco, e dopo 5 ore ripetere l'operazione medesima (*brassage* dei Francesi), che in seguito si rinnova per 6 volte ad intervalli di un'ora. Quando l'impastamento è terminato, si fa una buona carica di combustibile (1) sulle graticole, e si lascia per 2 ore in riposo la materia perchè se ne sprigionino le bolle gasose: si attiva quindi nuovamente il fuoco, portandolo al massimo grado d'intensità, talchè la materia si faccia perfettamente fluida: dopo il lasso di 5 ore si chiude l'accesso all'aria, e si ricomincia l'impastamento, che ora si fa continuato, rinnovando la barra di ferro a misura che essa si riscalda: così si procede finchè la materia resa densa men bene si presti al rimestamento; a tal punto si tolgono l'asta ed il cilindro, si chiude il crogiuolo e tutti gli spiragli che danno accesso all'aria ed uscita al fumo, eccetto un piccol foro di 2 cent. di diametro, per cui escono i gas che ancora fornisce il combustibile, e che dopo breve tempo esso pure si chiude. Dopo ciò si abbandona il forno a se stesso perchè si raffreddi lentamente, e dopo 8 giorni incirca se ne estrae il crogiuolo, in cui si trova la massa solidificata, per lo più rotta in parecchi frammenti, dei quali alcuni aderenti alle pareti del crogiuolo. La massa maggiore isolata si taglia in modo da farvi due facce parallele pulite, per le quali si può scorgere l'interno suo, e distinguere qual luogo occupino le vene e le strie, le quali tuttochè poche, non mancano tuttavia mai. Dalla massa maggiore si tagliano poi lastre a facce piane, che in seguito si conformano a modo di lenti, collo scaldarle in un forno da ricuocere finchè siano rammollite, e comprimendole quindi in uno stampo. Dopo ciò esse si lasciano raffreddare, quindi si puliscono.

§ **1571**. — Simile al *flint-glass* per la composizione è lo strasso, ma più ricco d'ossido di piombo. A questa maniera di cristallo danno pregio la grande sua densità, la trasparenza e la bianchezza perfetta,

(1) Si adopera a tal uopo il litantrace.

ed inoltre il potere di rifrangere la luce, che si avvicina a quello delle pietre preziose, ad imitare le quali esso si destina. Lo strasso bianco, lavorato convenientemente, imita il diamante; colorato in diverse guise, imita le pietre gemme. Le misture, che più vengono lodate per la sua composizione, sono le seguenti:

1°	Cristallo di rocca in polvere	100
	Minio puro	156
	Potassa caustica purificata	54
	Acido borico	7
	Acido arsenioso	1/3
2°	Sabbia pura	100
	Cerusa	171
	Potassa caustica purificata	32
	Acido borico	9
	Acido arsenioso	1/3
3°	Cristallo di rocca polverizzato	100
	Minio puro	154
	Potassa caustica purificata	56
	Acido borico	6
	Acido arsenioso	1/6

In tutte queste composizioni scorgesi impiegato l'acido borico, il quale è ottimo fondente, e concilia al cristallo una perfetta liquidità. In tutte vedesi impiegata la potassa caustica, la quale si purifica col mezzo dell'alcool (v. § 390): in tutte finalmente un ragguardevole predominio del protossido di piombo, rappresentato in due di esse dal minio, ed in una dalla cerusa, che pel calore si scompone, e lascia protossido di piombo. Sono pertanto questi composti, silicati doppi di potassa e di protossido di piombo. La loro fusibilità permette di lavorarli di gitto: così quando vogliasi imitare una pietra gemma tagliata, si farà l'impronta di questa sopra una pasta di tripoli rosso, spolverizzata con tripoli giallo: la forma così ottenuta si cuocerà perchè acquisti durezza, poi in essa si verserà lo *strasso* fuso; dopo la solidificazione se ne puliranno le facce come si fa col cristallo.

§ **1572**. — **Smalto**. — Differiscono gli smalti dai composti precedentemente descritti, perchè non trasparenti. Essi sono vetri piom-

biferi contenenti ossido di stagno. Adoprasi a prepararli lo stannato d'ossido di piombo, che chiamasi *potée d'étain*, e che si prepara fondendo in contatto dell'aria una lega di piombo e di stagno (vedi § 888). Perciò si fondono insieme in una cassola di ferraccio 1 parte di stagno, e da 1 a 10 parti di piombo, a calore rosso-scuro in una corrente d'aria, coll'avvertenza di rimuovere dalla superficie della lega fusa la crosta d'ossido, che la copre ben tosto, e che impedirebbe o ritarderebbe l'ulteriore azione dell'ossigeno atmosferico. Il prodotto si polverizza e si leviga per eliminarne i grani metallici ancora superstiti.

Ecco alcune composizioni di smalto bianco:

1°	Ossido di 1 parte di stagno e 4 di piombo	4
	Sabbia pura	4
	Sale marino	1
2°	Ossido di parti eguali di piombo e stagno .	1
	Polvere di quarzo	1
	Potassa purificata	2
3°	Ossido di 3 parti di stagno e 10 parti di piombo	13
	Polvere di quarzo	10
	Potassa purificata	2
4°	Ossido di 4 parti di stagno e 10 parti di piombo	14
	Polvere di quarzo	10
	Soda purissima	2

§ 1573. — L'ossido di piombo e la potassa sono le materie che veramente costituiscono questi vetri, nei quali poi l'ossido di stagno sottilmente diviso resta sospeso, dando così al prodotto opacità e bianchezza. Ordinariamente le materie, che debbono comporre lo smalto, si arroventano dapprima fino ad imperfetta fusione in un crogiuolo, la massa agglutinata (*fritte*) si polverizza, poi si fonde.

Lo smalto si colora sovente con ossidi metallici: diremo tra poco delle tinte più frequentemente usate, e delle composizioni, che per tal uopo si adoprano.

Allo smalto è simile assai il vetro opaco, il quale, detto dai Tedeschi *Bein-glas* (vetro d'ossa), si ottiene col mescolare alla pasta del

vetro o del cristallo alquanta cenere d'ossa (da 8 a 10, e fino a 20 % della massa del vetro). Colla fusione la cenere d'ossa si vetrifica insieme cogli altri componenti, e la materia fusa si mostra trasparente affatto; se non che lavorata come il vetro comune, e soffiata, e più volte riscaldata e raffreddata, diventa opaca, bianca e lattescente. Perciò cotesto vetro adoperasi specialmente per fare fiaschetti opachi, o globi per lampade, destinati a mitigare lo splendore delle fiamme. Non è a dirsi che a questi vetri può pure darsi colore col mezzo d'ossidi metallici, e che allora essi riescono opachi e colorati.

§ 1574. — **Coloramento del vetro.** — Già accennammo in parecchi luoghi la proprietà di cui godono parecchi ossidi metallici di unirsi alle materie vetrose, disciogliersi in esse, e comunicar loro speciali colori. Su questo principio si fondano due arti, quella del fabbricare vetri colorati, e quella del pingere sul vetro. La prima fornisce vetri di tinta uniforme; nella seconda si applicano col pennello e sopra vetri vuoi incolori, vuoi già dotati di colore speciale, materie vetrose fusibili e colorate, che poi per mezzo del calore si fondono, e fannosi aderire al vetro su cui si applicarono. Nella fabbricazione dei vetri colorati usansi secondo il caso composizioni piombifere o no. Una speciale maniera di vetri colorati è quella che i Francesi chiamano *verres plaqués*, *vetri duplicati* o *triplicati*, e che si ottiene coprendo vetro incoloro con uno o più strati di vetri colorati a tinte diverse; gli oggetti così preparati si assoggettano a lavori di taglio, i quali pongono in evidenza gli strati diversi sovrapposti. Per questa maniera di fabbricazione, meglio che gli altri, si prestano i vetri piombiferi, i quali oltre alla maggiore fusibilità, che ne facilita il lavoro, danno prodotti, ai quali accresce bellezza il notevole potere rifrangente, che compete alla materia onde sono fatti.

§ 1575. — Gli ossidi metallici, i quali servono a colorare i vetri, sono poi i medesimi, i quali servono a dar tinte speciali agli strassi, coi quali s'imitano le pietre gemme, ed agli smalti.

Se in un crogiuolo contenente pasta di vetro o cristallo bianco s'introduca una quantità più o meno ragguardevole d'un ossido metallico colorato, si avrà il vetro tinto secondo la natura dell'ossido impiegato. Questo modo di operare non fornisce per lo più che vetri, nei quali la tinta non è uniforme. Meglio giova sottoporre a fusione alquanto vetro con l'ossido che si vuole adoperare, ed ottenere così un prodotto di tinta assai carica, che poi si tritura in polvere sottile,

che si mesce in proporzione conveniente colla pasta bianca del vetro o del cristallo da colorarsi. Così la materia colorante già vetrificata meglio s'incorpora al vetro, e vi produce colorazione uniforme.

§ 1576. — Nella colorazione dei vetri spesso ha grande influenza il grado di ossidazione a cui si trova il metallo radicale dell'ossido impiegato: così il sott'ossido di rame (Cu^2O) produce nel vetro una tinta rossa, mentre il protossido (CuO) dà colore verde. Egualmente il protossido di ferro colora il vetro in verde, mentre il sesquiossido lo tinge in giallo. Questo fatto dà la ragione della possibilità di cangiar colore ad un vetro già tinto in guisa speciale, sottoponendolo fuso ad azioni di ossidazione o di riduzione; e dà pure la ragione della difficoltà, che spesso s'incontra nel dare al vetro un colore determinato, per la facilità con cui l'ossido metallico colorante o si riduce a grado minore di ossidazione, o passa a grado superiore.

Costretti a brevità, nel trattare l'argomento della colorazione dei vetri accenneremo solo i fatti principali che la riguardano, cioè la maniera colla quale si ottengono i colori più frequentemente impiegati e più pregiati.

§ 1577. — **Rosso.** — Varie sono le sostanze che s'impiegano per questo fine.

a) *I preparati d'oro.* — La porpora di cassio è impiegata assai sovente a tal fine. Della preparazione di questo composto abbiamo tenuto discorso a § 1209. L'addizione di questo corpo alla massa vetrosa le comunica costantemente una tinta rossa vivace, le cui gradazioni variano dal rosso scarlatto al carmino, al roseo, al rubino. Un misto d'ossido d'oro e d'ossido di argento comunica al vetro una tinta *incarnata.*

Il vetro si può colorare in rosso di rubino, mescolando al flusso (vetro piombifero), ossido di stagno, e bagnando la mescolanza, prima di fonderla, con soluzione di cloruro d'oro. L'addizione dell'ossido di stagno non è necessaria quando si voglia produrre il rosso roseo od il rosso di carmino, essendo bastevole per ciò che si aggiunga al flusso alquanta soluzione d'oro. Il vetro colorato in rosso rubino col mezzo dell'oro presenta il fenomeno singolare, che quando esso è in fusione nel crogiuolo, non ha tinta veruna, e si conserva incoloro quando si sottoponga a lento raffreddamento. Per l'incontro, se dopo essere stato lavorato, si ricuoce fino a calore rosso debole, esso prontamente si colora: la colorazione comincia dai punti più fortemente

riscaldati, e si propaga a tutta la massa. Col rifonderlo e nuovamente assoggettarlo a lento raffreddamento, lo si rende nuovamente incoloro, capace tuttavia di tingersi in rosso per mezzo del ricuocerlo. Il rifondere parecchie volte il vetro rosso ne altera la tinta: lo stesso effetto vi produce un troppo forte riscaldamento: il colore rosso si cangia allora in violetto, mentre l'oro si separa ridotto in globicini metallici. Impossibile riesce il far comparire il rosso nel vetro aurifero, quando esso sia stato sottoposto a troppo rapido e troppo forte raffreddamento.

Per preparare i vetri di tinta rossa roseo-pallido adoprasi il *vetro rubino* (*rubin glas* dei Tedeschi), che è intensamente colorato, e si aggiunge alla pasta del vetro in proporzione più o meno ragguardevole. Nel preparare questo composto si fondono insieme le sostanze seguenti:

Quarzo perfettamente bianco	100
Minio	150
Potassa pura e calcinata	30
Vetro di borace	20
Solfuro d'antimonio	5
Ossido di manganese	5
Oro fulminante (§ 1208)	5

Quest'ultimo ingrediente vuol essere triturato insieme ad essenza di trementina (1). Questo vetro presenta, quanto alla colorazione ed allo scoloramento, i medesimi fenomeni che il vetro preparato coll'oro porpora di cassio.

b) *Il sottossido di rame.* — Quando ad una massa di vetro in fusione si aggiunge sottossido di rame, si ottiene un prodotto più o meno colorato in rosso.

Si possono adoprare all'uopo, vuoi le battiture di rame (§ 913), vuoi quell'ossido che si ottiene calcinando all'aria torniature di rame (2). È da notarsi l'influenza che esercitano sul vetro colorato in rosso dal sottossido di rame le azioni ossidanti e le riducenti. Pren-

(1) Vedi Barruel, *Traité de chimie technique*, t. II, pag. 243.

(2) Gli antichi conobbero l'impiego del sottossido di rame nel colorare i vetri. Lo attestano le analisi di vetri rossi che datavano dai tempi dei Romani, e le analisi dei vetri rossi che adornavano finestre di chiese del medio evo.

diasi una perla di borato di soda colorata in rosso da sottossido di rame, e si scaldi alla fiamma ossidante del cannello; la si vedrà tingersi in verde per formazione di protossido di rame. Si sottoponga la perla medesima alla fiamma riducente, si riprodurrà la tinta rossa del sottossido. Se poi la riduzione si continui, si otterrà revivificazione del rame e scoloramento della perla. Fenomeni simili agli accennati si producono nei crogiuoli dei fabbricanti di vetri. Così se ad un vetro colorato in rosso dal sottossido di rame si aggiungesse una materia ossidante, quale il nitro ed il biossido di manganese, vedrebbesi tosto la sua tinta mutata in verde; per l'incontro favoriranno e determineranno anche la manifestazione della tinta rossa i mezzi riducenti, quali sono il carbone, il nero di fumo, la fuliggine, il legno, le batture di ferro, il protossido di stagno ecc. Il vetro tinto in rosso dal sottossido di rame presenta esso pure il fenomeno (non ancora spiegato), che già menzionammo pei vetri colorati dall'oro: fuso e lentamente raffreddato, esso è quasi incoloro; se però si sottoponga a nuovo e blando riscaldamento, esso riceve la tinta sua propria. È cosa grandemente difficile il produrre tinte chiare col mezzo del sottossido di rame, attesa la potenza grandissima di coloramento ch'esso possiede, talchè per poco sia soverchia la proporzione sua, il vetro apparisce opaco. Si ottengono vetri di bellissimo colore rosso per trasparenza, coprendo una lastra od un oggetto soffiato di vetro bianco con una crosta sottilissima di vetro rosso (vetro duplicato): la tenuità dello strato di quest'ultimo fa sì che la sua tinta apparisca vivace sì, ma non troppo scura.

c) *Il sesquiossido di ferro.* — Il colcotar, l'ematite, l'ocra rossa (sesquiossidi di ferro), aggiunti al vetro, e fusi con esso, gli danno una tinta rosso-scura volgente al bruno, perciò meno pregiata di quella che si ottiene colle materie precedentemente menzionate. Il sesquiossido di ferro misto con allumina produce vetri di tinta incarnata.

§ 1578. — **Azzurro.** — Questo colore colle sue gradazioni diverse si ottiene col mezzo del protossido di cobalto (CoO). A tal fine si adoprano per lo più i minerali di cobalto torrefatti; in alcuni casi eccezionali tuttavia s'impiega l'ossido di cobalto precipitato dai suoi sali. Il vetro alquanto ricco di protossido di cobalto, prende tinta così fattamente oscura da sembrar nero ed apparir opaco. Così avviene quando si fonde al cannello alquanto borato di soda con addi-

zione di notevole proporzione del detto ossido. Nelle officine metallurgiche, nelle quali si lavorano i minerali cobaltiferi, si prepara ad uso delle vetraie un vetro intensamente azzurro, detto *smalto*, il quale poi ridotto a polvere sottile, ed aggiunto al vetro bianco, serve a tingerlo in azzurro. I minerali che più spesso servono a tal uopo, sono l'arseniuro di cobalto ed il solfo-arseniuro. Questi minerali ridotti in polvere e convertiti in slicco colla lavatura, si sottopongono all'abbrustolamento: per questa operazione una parte dello solfo si discaccia convertita in acido solforoso: l'arsenico si discaccia esso pure mutato in acido arsenioso; resta il cobalto ossidato insieme ad altri ossidi contemporaneamente prodotti (ossidi di stagno, di antimonio, di bismuto ecc.). Questa torrefazione pertanto fornisce prodotti volatili grandemente perniciosi; egli è perciò necessario, che essi vengano condotti all'uscire dal forno (è un forno a riverbero) entro canali o camere, nelle quali l'acido arsenioso si condensi e si deponga. Quando il minerale è impuro per mescolanza di niccolo, rame, argento, bismuto ecc., giova che l'abbrustolamento non si spinga a perfetto compimento; resta allora una parte dell'arsenico nel minerale. Questa precauzione è necessaria affinchè i metalli succennati possano essere eliminati nella preparazione dello smalto. La materia vetrosa che si tinge col cobalto, si compone di quarzo polverizzato e di potassa, a cui si aggiunge alquanto dell'acido arsenioso che si condensò durante l'abbrustolamento, e che contiene alquanto cobalto. L'intensità del colore del vetro che si ottiene, dipende dalla proporzione e dalla purezza dell'ossido adoperato. La presenza della calce e dell'allumina rende la tinta meno vivace. L'ossido di rame (Cu^2O) v'induce una gradazione porporina: la presenza dell'ossido di niccolo guasta la tinta azzurra, mescendovi una gradazione di *rosso di giacinto*. Perciò la necessità d'impiegare ossido di cobalto tanto puro, quanto è possibile.

I forni nei quali si prepara lo smalto, sono presso a poco costrutti come gli altri forni da vetraie. La fusione si fa entro crogiuoli di terra refrattaria, i quali hanno tuttavia presso il loro fondo un foro, che durante la fusione si tien chiuso con un turacciolo d'argilla. L'impiego di minerale, torrefatto sì, ma per lo più ancora arsenifero, rende necessario che la parte superiore del forno sia munita di aperture, per le quali l'arsenico si disperda. La fusione procede assai rapida, attesa la natura delle materie adoperate. Giova che la massa

fusa si agiti e si rimescoli di quando in quando, poi si abbandoni al riposo perchè i metalli ridotti e gli arseniuri si raccolgano al fondo del crogiuolo. Il vetro si estrae con cucchiai e si versa entro acqua fredda, dov'esso rapidamente si solidifica in masse fragili e facili a triturarsi: poi tolto il turacciolo che chiude il foro, che dicemmo trovarsi presso al fondo del crogiuolo, se ne fa fluire la materia metallica, che si riceve entro forme di ferro: a questa materia dassi nome di *speiss* o *speise*. La massa vetrosa si riduce a polvere col mezzo di macine di granito, o di cilindri giranti di ferraccio, poi il prodotto di questa operazione si leviga e si lava, così che ridotto a polvere sottile si disponga ad esser posto in commercio. La lavatura ha per effetto che si scomponga quella parte della massa triturata, che non subì una perfetta vetrificazione, e che perciò cede silicato solubile all'acqua. La lavatura ben condotta fornisce acque torbide, che si separano e si raccolgono entro vasi, nei quali esse depongono una polvere di colore grigio sporco, che contiene ancora ossido di cobalto, e che nuovamente si fonde in operazioni successive. La materia vetrosa colorata (smaltino o smalto), seccata, si setaccia. I fabbricanti assortiscono questo prodotto secondo la tinta diversa, che esso presenta; ciascuna sorta dev'essere di perfetta uniformità. Esso è materia colorante pregiata per la pittura ad olio, per l'arte del verniciatore e del pittore a fresco; impiegasi dai fabbricanti di carta per azzurreggiare questa; serve pure a dare l'azzurro alla biancheria. È inalterabile alla luce, all'aria ecc., non guastandosi che per quelle reazioni, per le quali si scompone il vetro.

Può lo smalto del commercio, preparato coi minerali cobaltiferi, adoperarsi nella pittura sul vetro; ma per quest'uso lodasi come migliore lo smaltino preparato con puro ossido di cobalto.

§ **1579**. — **Verde**. — Abbiamo già osservato altra volta, che il protossido di ferro colora il vetro in verde. A dir vero non è elegante la tinta che proviene da quest'ossido metallico, che solo si appropria alla fabbricazione di oggetti di poco valore. Se durante la fusione reagissero sopra il protossido di ferro corpi ossidanti, quali il nitrato di potassa, la tinta verde passerebbe alla gialla, che è propria dei vetri colorati da sesquiossido di ferro. Egualmente si tinge, ma più vivacemente in verde il vetro dal protossido di rame, il quale può prepararsi in diverse guise, sia scomponendo i suoi sali con una base, sia calcinando lungo tempo il rame sottilmente diviso, in contatto

dell'aria. A produrre la tinta del vetro schiettamente verde, giovano i mezzi ossidanti, l'ossigeno atmosferico, il nitro ecc., i quali donano ossigeno al rame che non fosse già convertito in protossido. I corpi riducenti muterebbero il protossido in sottossido, e farebbero volger la tinta del vetro al rosso, ed anche la distruggerebbero.

Più degli altri vetri si acconciano a coloramento verde col protossido di rame quelli che contengono piombo, nei quali la tinta leggermente gialla, che loro comunicherebbe di per sè l'ossido di piombo, corregge la gradazione sensibile azzurra, che si produce dal solo ossido di rame.

Più costoso riesce nel colorare il vetro in verde l'impiego del sesquiossido di cromo (V. § 1033), che tuttavia si pregia per l'esecuzione di quei lavori che esigono ricchezza e vivacità di tinta. Il verde, che si produce dal sesquiossido di cromo, è simile a quello dello smeraldo. Una particolar maniera di tingere il vetro in verde consiste nell'introdurre nella sua composizione l'ossido d'antimonio (od acido antimonioso), il minio ed il protossido di cobalto. I due primi, ma specialmente l'acido antimonioso, producono di per sè il giallo, che misto all'azzurro dell'ossido di cobalto genera il verde.

§ **1580**. — **Giallo**. — Il sesquiossido di ferro, quando trovasi nel vetro in proporzione alquanto notevole, gli dà una tinta gialla. Le sostanze, che più frequentemente si adoperano a tingere il vetro in giallo, sono l'acido antimonioso, o la sua combinazione colla potassa (antimonito di potassa) ed il vetro d'antimonio (vedi § 975), che si aggiunge alla pasta del vetro mentre si fonde. Il giallo, che così si produce, è di bellissima apparenza: gli si dona talvolta una gradazione ranciata coll'addizione di alquanto sesquiossido di ferro. Usasi talvolta l'antimoniato di piombo, ovvero un misto d'antimonito di potassa e di minio (giallo di Napoli).

Un vetro giallo assai fusibile destinato alla pittura sul vetro si prepara da Müller, fondendo insieme

Cromato neutro di piombo	1	parte
Cerusa	3	»

Queste due materie fuse a blando calore si colano sopra una lastra di metallo, poi si riducono in polvere, e finalmente si fondono con un vetro piombifero preparato con

Minio . . . . 2 parti
Sabbia silicea . . . . 1 »
Borato di soda calcinato . . . . . . 1 »

Una particolare maniera di tingere il vetro in giallo consiste nel far reagire sovr'esso, sotto l'influenza del calore, un misto di cloruro d'argento e di allumina. Sopra gli oggetti di vetro già preparati e finiti si applica una mescolanza di argilla polverizzata e di cloruro d'argento, poi quelli si scaldano entro un forno a muffola a tal temperatura, a cui il vetro appena cominci a rammollirsi. L'azione lenta del calore fa sì che l'argento penetri la sostanza del vetro, da cui poi si toglie la materia applicata, la quale non si fece aderente, e lascia la superficie dell'oggetto lavorato perfettamente pura e colorata. I vetri aventi per componente l'allumina sono quelli che si prestano a questo modo di colorazione (1). All'allumina, che dicemmo mescersi all'argento, si può sostituire il sesquiossido di ferro.

Tingonsi alcuni vetri in giallo col mezzo del carbone sottilmente diviso, dal legno aggiunto alla pasta del vetro mentre si fonde, dal nero di fumo ecc. Il carbone disperso in minute particelle nella massa vetrosa, le comunica una tinta che varia dal giallo sporco al bruno scuro.

§ **1581**. — **Violaceo.** — È noto come il vetro di borace fuso col biossido di manganese si colori in violaceo, e prenda la tinta più o meno intensa, che dicesi di *ametista*. Egualmente si colorano e prendono la tinta accennata i vetri, ai quali si aggiunga il suddetto ossido del manganese. L'azione riducente del carbone, dell'idrogeno, il che vale a dire di una fiamma ricca di questi due elementi, scolora il vetro tinto nel modo indicato: il quale esposto nuovamente ad un agente ossidante, si colora a sua volta. Quindi nella pasta del vetro, che vuolsi colorare col manganese, mesconsi corpi ossidanti, quale è il nitro. La tinta riesce poi più vivace quando al vetro medesimo, oltre al biossido di manganese ed al nitro, si aggiunga alquanto di vetro rosso porporino preparato coll'oro.

§ **1582**. — **Nero.** — Un vetro che contenga molto ossido di

(1) A colorare il vetro in giallo adoprasi pure l'ossido di uranio. È questo uno dei metalli dei quali abbiamo taciuta la storia nel volume II, attesochè esso non si presta, per dir così, che alla sola applicazione del suo ossido nel colorare i vetri, ed ancora il suo impiego per tale oggetto è assai limitato.

ferro (FeO), apparisce tinto in nero. Egualmente si colora il vetro in nero per addizione di parti eguali di biossido di manganese calcinato, di protossido di rame e protossido di cobalto. Il nero così ottenuto è dipendente da una straordinaria intensità di colore, per sovrabbondanza di materia colorante, la quale può avere una gradazione varia secondo la natura degli ossidi che s'impiegarono. I vetri neri non sono più trasparenti. Vetri neri si ottengono col mezzo della fusione di scorie ferrifere e di rocce basaltiche. Tali sono le materie colle quali si fabbrica in Boemia quella specie di vetro nero che dicesi *Jalite.*

È chiaro da quanto dicemmo, che alcuni preparati metallici forniscono all'arte vetraria il mezzo di ottenere tinte diverse, corrispondenti ai colori primitivi nei quali scomponsi la luce col prisma: la mescolanza poi di materie diverse, le cui tinte si mescono e si temperano reciprocamente, dà all'artefice il mezzo di procurarsi le mezze tinte, ossia i toni intermedii a quelli dei colori primitivi.

§ **1583. — Pittura sul vetro.** — Il dipingere sul vetro consiste nell'applicare sopra tavole o lastre di questa sostanza, incolora o colorata che sia, colori fusibili e vetrificati, e fissarveli permanentemente col mezzo della fusione: condizione pertanto necessaria, perchè la pittura sul vetro riesca a buon esito, si è che i colori siano in condizione di fusibilità maggiore di quella del vetro su cui si applicano. I colori che si adoprano sono già essi stessi vetri colorati in gradazioni diverse: ad essi ridotti in polvere sottile, si mesce un fondente o vetro grandemente fusibile, la cui composizione tuttavia può, anzi deve variare secondo la natura dei colori, alla cui applicazione deve servire. I fondenti sono composti di silicato basico di piombo con addizione di borace, o senza questo ingrediente (1). La proporzione del fondente è per lo più di 3 o 4 parti per 1 parte di colore. Taluni colori debbono essere fusi col fondente prima d'essere impiegati, e ciò perchè si richiede a farne apparire pienamente la tinta una tempera-

(1) Composizione di alcuni fondenti:

Quarzo 3 parti, minio 9 parti.
Quarzo 3 » minio 9 » borace calcinato 1 1|2.
Quarzo 3 » minio 1 » borace calcinato 5 parti.

Alcuni colori esigono fondenti alcalini a vece del vetro piombifero: tali sono il porpora d'oro e l'azzurro di cobalto.

tura superiore a quella che serve a fissarli sul vetro: tali sono i colori verde di rame, i gialli, gli azzurri ed i violacei.

Il vetro, su cui vuolsi dipingere, dev'essere povero d'alcali, ricco di silice, e perciò poco fusibile, incapace di attrarre l'umidità dall'aria. Lodasi molto per tale uso il vetro in lastre di Boemia. Il vetro piombifero vuol essere evitato: I colori ridotti a polvere sottile si bagnano con olio di trementina, talvolta anche con acqua; per tavolozza serve una lastra di porcellana: l'applicazione si fa al pennello. Nel dipingere vetri per finestre, i tratti principali di un disegno e le tinte degli oggetti figurati, si applicano da una parte del vetro: i contorni di colore bruno o nero si fanno sulla superficie opposta. Quanto al modo di applicazione dei colori, per quanto spetta al gusto artistico ed alle gradazioni dei colori, il pittore fa presso a poco come chi dipinge ad olio, sia colle sfumature, sia col modificare le tinte con opportune mescolanze di colori fatte sulla tavolozza.

§ 1584. — Fatta l'applicazione dei colori, compiuto e secco essendo il disegno, è mestieri cuocerlo, ossia portarlo in un forno dove i colori si fondano e s'incorporino col vetro: a ciò serve un forno a muffola, di cui presentiamo il disegno nella figura 402, e che serve pure (variate all'uopo le dimensioni) a lavorare gli oggetti a smalto. La parte più essenziale di questo forno è la muffola *v*, la quale è una cassa rettangolare di argilla refrattaria, fatta vuoi di un solo pezzo, vuoi coll'accozzamento di parecchie lastre di argilla, ma sempre costrutta e disposta per modo che la sua capacità non comunichi con quella del forno A. Essa è sostenuta da spranghe di ferro a qualche distanza dalla graticola, la quale vi è rappresentata in *b b* da

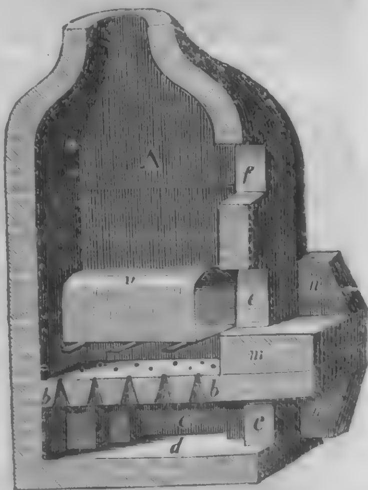


Fig. 402

una tavola di terra cotta, attraversata da parecchi fori conici, i quali danno passaggio all'aria e alle ceneri che cadono nel ceneraio *d*; *c* è apertura per cui l'aria entra sotto la graticola; *m* è una tavola di terra cotta, sostenuta dalle spalle *nn*; essa serve di soglia all'apertura della muffola; *f* è un'apertura, per la quale s'introduce il combustibile nel forno. La bocca della muffola e l'apertura *f* possono chiudersi con otturatori di terra cotta. Gli oggetti dipinti s'introducono nella muffola. Accanto ad essi si pongono lastrelle di vetro, sulle quali si fecero tratti con colori e fondenti, la cui fusibilità sia quella dei colori dei dipinti, e che esplorate a periodi diversi della cottura, fanno conoscere l'andamento di quest'operazione. La fiamma del combustibile involge tutto intorno la muffola, e la scalda a conveniente temperatura: di quando in quando si estrae una di quelle lastre da prova, e si osserva se la vetrificazione vi è già proceduta a compimento: in tal caso si giudica che anche i colori del dipinto furono fusi; allora questo si estrae dal forno a muffola, e si porta in un forno di raffreddamento, o da *ricuocere*, il quale è ancora un forno a muffola, ma di pareti molto sottili, che si riscalda con fuoco di carbone, e che poi si abbandona a raffreddamento.

§ **1585**. — Le pitture sopra vetro, che si ammirano nelle finestre degli antichi edifizii, specialmente nelle chiese gotiche, sono eseguite per lo più con vetri già colorati, sui quali l'artefice segnava le sfumature e gli scuri coll'applicazione di materie coloranti, che poi vi si fissavano nel forno a muffola. Un'immagine, ad esempio la figura di un uomo, si componeva di altrettanti pezzi quante sono le sue parti, le braccia, il busto ecc., ciascuna di queste si univa alle sue vicine con filetti di piombo, simili a quelli che altra volta si adoperavano per unire insieme i piccoli vetri delle finestre delle nostre abitazioni. La presenza di tali tramezzi opachi, lungi dal togliere all'effetto di quelle pitture, le rendeva assai più brillanti. Questa maniera non è più seguita che in parte dagli artefici moderni, dopochè l'uso dei colori fusibili applicati sul vetro bianco si estese maggiormente, e presta un mezzo comodo per eseguire sopra la medesima lastra un disegno compiuto.

§ **1586**. — **Applicazione dello smalto sopra i metalli.** — Nell'oreficeria grandemente si pregiano quei lavori, che diconsi a smalto, i quali si eseguiscono specialmente sui gioielli d'oro, talvolta anche su quelli di rame. Dicemmo già, che gli smalti sono vetri opachi,

bianchi o colorati, grandemente fusibili; applicansi essi sopra gli oggetti metallici, dopo averli ridotti a polvere sottile, ed umettati all'uopo con acqua od essenza di trementina. L'oggetto coperto di smalto si porta entro il forno a muffola, in cui lo si sottopone alla cottura finchè lo smalto sia fuso, e siasi fatto aderente alla superficie metallica. Già descrivemmo al § 1584 un forno, che può ottimamente prestarsi a tale uso. L'applicazione dello smalto presenta qualche difficoltà; specialmente riguardo alla temperatura, a cui gli oggetti debbono esporsi. In sul principio è necessario che il forno sia scaldato al rosso vivo: quando si raggiunse questa temperatura, s'introducono i pezzi da smaltarsi entro la muffola, di cui si chiude quasi interamente la bocca con alcuni carboni accesi, in modo tuttavia che rimanga una piccola apertura, per cui si possa scorgere l'andamento della fusione. Due eccessi debbono evitarsi: un calore troppo violento, che darebbe troppa liquidità allo smalto, e lo farebbe scorrere troppo sopra la superficie metallica; e un troppo debole riscaldamento, il quale rammollirebbe soltanto lo smalto senza dargli la liquidità, che è necessaria perchè la sua superficie riesca liscia e brillante. Una fusione a grado conveniente serve pure ad evitare lo sconcio, che altrimenti si produrrebbe, della formazione di bolle gasose, le quali farebbero irregolare la superficie dei lavori a smalto, e rompendosi, vi lascierebbero un incavo.

§ 1587. — **Imitazione di pietre preziose.** — Abbiamo già parlato della composizione dello strasso bianco, con cui s'imitano i diamanti. Colla medesima composizione, e solo coll'addizione di ossidi metallici coloranti, s'imitano le pietre gemme, quali sono le ametiste, gli smeraldi, i topazii, i rubini ecc. Diamo qui alcune composizioni, che si prescrivono per l'imitazione di queste pietre (1).

Pel topazio si fondono:

Strasso incoloro	1000
Vetro d'antimonio	40
Porpora di cassio	1

ovvero

Strasso incoloro	1000
Sesquiossido di ferro	10

(1) Barruel, op. cit., t. II, pag. 244.

Pel rubino:

Strasso incoloro	800
Strasso topazio (vedi sopra)	100

ovvero

Strasso incoloro	1000
Ossido di manganese	25

Pel granato:

Strasso incoloro	1000
Vetro d'antimonio	500
Porpora di cassio	4
Ossido di manganese	4

Pel zaffiro:

Strasso incoloro	1000
Ossido di cobalto purissimo	15

Per lo smeraldo:

Strasso incoloro	1000
Protossido di rame puro	8
Sesquiossido di cromo	0,2

Pel berillo acqua marina:

Strasso incoloro	1000
Vetro d'antimonio	7
Ossido di cobalto	0,4

Per l'ametista:

Strasso incoloro	1000
Ossido di manganese	8
Ossido di cobalto	5
Porpora di cassio	0,2

§ **1588. — Incrostazione del vetro** (*cristallo-céramie*). — Sono volgarmente conosciuti alcuni oggetti di cristallo (bicchieri, tazze, ecc.) nei quali si scorge una figura, che all'aspetto pare dotata di splendore argentino o giallo-dorato, coperta dal vetro. La figura, o gli oggetti qualunque che in tal modo s'incrostano nel vetro, si fanno con ar-

gilla refrattaria (terra da pipa) che s'impasta, s'impronta in uno stampo, e quindi si cuoce ad assai alta temperatura.

Fannosi pure coteste figure con una mistura di 100 parti di sabbia, 30 di soda e 10 di carbonato di calce, che si uniscono e s'impastano con acqua, poi si assoggettano a cottura (1). È indispensabile che la superficie dell'oggetto si conservi aspra: le irregolarità, o meglio le piccole eminenze che vi rimangono, fanno sì che quando il vetro fuso venga ad esservi applicato resti sotto il vetro stesso uno strato d'aria. Per eseguire l'incrostazione si comincia dal dirozzare l'oggetto che si vuol eseguire, poi sovr'esso, in luogo opportuno, si applica l'immagine, la medaglia o simile, e sovra questa un altro strato di vetro, che poi col primo si scalda fino a rammollimento, talchè l'oggetto si possa compiere. La medaglia o quell'altra figura od immagine che restò così compressa tra i due strati di vetro, apparisce come di argento smorto se la materia di cui si formò era bianca, e se questa era gialla apparirà come se fosse d'oro.

§ 1589. — **Aventurina artificiale.** — Tra le varietà di quarzo cristallizzato ve n'ha una che dicesi *aventurina*, la quale si distingue per una moltitudine di pagliuole lucenti di mica, che brillano piacevolmente nella massa trasparente del quarzo di colore bianco o verdastro o bruno. Egualmente si presenta quella varietà di feldspato che dicesi appunto per ciò *aventurinato* (*feldsp. aventuriné*): di questi due minerali si valgono i lapidarii per confezionare oggetti di adornamento e di lusso. Da lungo tempo i fabbricanti da vetro di Murano, presso Venezia, seppero preparare un vetro, che fu detto *aventurina artificiale*, il quale non solo imita l'aspetto delle due avventurine naturali, ma le supera in bellezza per lo splendore particolare delle lamelle che vi si trovano disperse e luccicanti. Il metodo di preparazione di questo prodotto si tenne secreto. Ma le analisi di Wöhler dimostrarono essere l'aventurina un vetro grandemente povero di basi, a cui dà l'aspetto particolare una moltitudine di lamelle opache a tre o sei lati, costituite da rame ridotto nella massa medesima del vetro. Egli è da credersi che nella fabbricazione di questo prodotto concorrano il protossido di rame CuO ed una sostanza grandemente riducente.

I signori Clemandot e Fremy osservarono che l'aventurina si può

(1) SCHUBARTH, op. cit., vol. I, pag. 383.

ottenere scaldando in contatto con una massa vetrosa un miscuglio d'ossido di rame e di silicato di protossido di ferro; questo opera qual mezzo riducente, e si converte in silicato di sesquiossido di ferro di colore giallo pallidissimo che colora appena sensibilmente il vetro, mentre il rame ridotto cristallizza. Rammentiamo a questo riguardo un fatto che si può con molta facilità riprodurre. Prendasi alquanto vetro di borace e si faccia fondere alla fiamma ossidante del cannello con protossido di rame, si avrà una perla colorata in verde; si esponga la perla medesima alla fiamma riducente del cannello, il rame si troverà dapprima ridotto a sottossido, poi a rame metallico, ed il vetro resterà scolorato, ma reso opaco da particelle di rame visibili come tali col microscopio. La maniera pertanto con cui si produce l'aventurina è dichiarata, ma è pur vero che nella pratica s'incontrano bene spesso grandi difficoltà, per le quali non sempre l'opera è coronata da buon risultamento (1).

§ 1590. — **Vetro millefiori, vetro di Venezia, vetro filigrana.** — Questa sorta di vetri lavorati si compone sempre di filetti o cordoncini di smalti bianchi o colorati, i quali si riuniscono insieme con un vetro incoloro piombifero, e perciò molto fusibile, il quale poi insieme coi fili colorati si rammollisce e si lavora a modo del vetro comune: la disposizione particolare che si dà ai fili di smalto, ed il vario modo di lavoro a cui la massa tutta si assoggetta, fa sì che varii e piacevoli riescano i disegni, i quali ora rappresentano fili intrecciati, ora fiorellini, ecc.

§ 1591. — **Perle o margheritine.** — L'arte del fabbricare le perle è dovuta ai Veneziani, dai quali l'appresero i fabbricanti delle altre nazioni europee. Fannosi le piccole perle col mezzo di piccoli tubi di vetro bianco o colorato, opaco o trasparente, i quali si tagliano a piccoli pezzi la cui lunghezza è eguale al loro diametro. Gli orli della sezione rimangono in tal maniera taglienti: per render questi arrotondati è d'uopo sottoporre le perle a temperatura tale che rammollisca il vetro. Questa operazione si eseguisce in un cilindro che si fa rotare intorno al suo asse, e che si scalda a grado conveniente: le perle sono miste a polvere di carbone o d'argilla affinchè, rammollite, non aderiscano l'una all'altra. Con un setaccio si separano poi le perle dalla polvere che le involgeva.

(1) Il signor Pettenkofer reputa che le lamelle brillanti dell'avventurina siano di silicato di sottossido di rame. V. *Journal för praktische chem.* 1857.

Parecchie perle di maggior mole di quelle che abbiamo descritte si fabbricano specialmente in Boemia con vetri colorati, e servono in particolar modo all'esecuzione di lavori donneschi, quali sono alcuni ricami, ecc. La sola loro ispezione fa comprendere che esse sono fatte con tubi di vetro a più facce, tagliati a pezzi alquanto più lunghi che grossi, ai quali non si smuzzarono gli orli: tali perle perciò facilmente tagliano i fili coi quali si dispongono a disegno. Tra queste perle alcune sono evidentemente formate di due cilindri concentrici, dei quali l'interno è colorato, l'esterno incoloro, e lascia scorgere il colore di quello su cui esso e sovrapposto.

§ 1592. — **Vetri smaltati a disegno.** — Una maniera particolare di vetri pellucidi ed a disegno si fabbrica da alcuni anni per le finestre, e da adoprarsi in luogo dei vetri smerigliati, tali cioè che tolgano ai vicini la vista dell'interno d'una camera, lasciando tuttavia sufficiente passaggio alla luce.

Per ciò si spalma la superficie di una lastra di vetro con una pasta liquida di uno smalto opaco, bagnato vuoi con acqua, vuoi con una essenza. Seccato lo strato, vi si applica sopra una lamina d'ottone sottile, in cui è eseguito un disegno a traforo, e sulla quale si frega con una spazzola alquanto ruvida: questa distacca dal vetro lo smalto là dove sono i trafori ed i vani, e lo lascia aderente in tutta la rimanente superficie che trovasi difesa dalla lamina metallica. Dopo ciò si porta la lastra di vetro in un forno a muffola, e vi si scalda in guisa che lo smalto vi si faccia aderente, e più non se ne stacchi col fregamento. Di vetri così preparati è oramai comune anche presso di noi l'uso, pei caffè, nei quartieri a piano terreno, ecc.: essi hanno l'aspetto di vetri coperti d'un tessuto, o smerigliati a disegno.

§ 1593. — **Lavorìo del vetro nei laboratorii.** — Tra le materie che prestarono maggiori servigi ai Chimici nelle loro ricerche devesi annoverare il vetro, col cui mezzo i Chimici stessi si preparano quei piccoli e delicati apparecchi che non si producono dalle vetraie: egli è alla fiamma della lampada da smaltatore (§ 189) che si lavora dai Chimici il vetro e si conforma in diverse guise. Non tutti i vetri si acconciano ad essere lavorati alla lampada, ma specialmente servono all'uopo quelli che hanno discreta fusibilità; sono tra questi da evitarsi i vetri piombiferi, i quali se vengano a sentire l'azione di fiamma riducente si anneriscono per piombo ridotto.

Il vetro di cui si valgono i Chimici è conformato per lo più in tubi:

perchè un lavoro qualunque eseguito con essi riesca lodevole, è necessario che la forma ne sia regolarmente cilindrica, e le pareti di spessezza uniforme.

§ **1594**. — Lo stoppino della lampada dev'essere alquanto voluminoso, diviso in due da un solco longitudinale che tuttavia sia superficiale assai, ed in cui s'introduca alquanto inclinato dal basso in alto l'estremo del tubo, che riceve l'aria dal mantice a cui dà moto il piede dell'operatore. La fiamma deve riuscire regolare, poco luminosa, volgente alquanto all'azzurro, e rumorosa: una fiamma bianca, tranquilla, terminata in cono acuto, è fredda e riducente. La grossezza della fiamma dipende dall'ampiezza dell'orifizio del tubo che porta l'aria: è perciò necessario aver parecchi tubi i quali sieno di diametro vario, e servano all'esecuzione di lavori di mole diversa.

§ **1595.** — Un tubo di vetro tenuto con due mani nella fiamma della lampada animata da un getto d'aria regolare, ben presto si fa rosso là dove la fiamma lo percuote, e si rammollisce, poi si fa liquido, purchè la sua massa non sia molto considerevole. Ridotto a mollezza il vetro si presta tra le mani del Chimico a tutti i lavori ai quali si assoggetta nelle vetraie. Stenderci a lungo su questo argomento ci sarebbe impossibile; non vogliamo tuttavia tacerne le cose principali.

§ **1596.** — **Affilare un tubo.** — Lo si esponga ad angolo retto alla fiamma della lampada, ed in essa si tenga immerso, facendo in modo che la fiamma riscaldi sempre il tratto stesso, quello cioè che vuolsi affilare: il tubo dev'essere continuamente tenuto in rotazione intorno al suo asse affinchè tutto il suo ambito rimanga egualmente riscaldato. Quando il rammollimento del vetro è bastante, il che si riconosce alla sua flessibilità e cedevolezza, togliesi il tubo dalla fiamma, e, sempre facendolo rotare tra le dita, se ne traggono i due capi in senso opposto, sempre seguendo l'asse del tubo, il quale si affila in due punte, come si scorge nella figura 403. Le due punte riescono

Fig. 403

tanto più lunghe e tanto più dolcemente assottigliate, quanto meno rammollito era il vetro e meno rapido fu l'allontanamento dei due estremi. I due coni si conservano nell'asse del tubo quando si ha cura di mantenere questo in rotazione; se tal precauzione si tralascia è

impossibile ottenere regolarità nelle due punte, perciocchè la parte inferiore del tubo, tenuto orizzontale tra le mani nell'atto che i due estremi si traggono, più presto si raffredda che la parte superiore, la quale perciò si conserva più lungo tempo molle.

Un colpo di lima dato in mezzo alle due punte in *a* (fig. 403) basta perchè facilmente si tagli in due il tubo, che così fornisce due pezzi ambidue terminati in punta aperta, e più o meno angusta. Questi tubi affilati servono a dare uscita ai gas sotto forma di getto sottile, ad esempio al gas idrogeno nella *lampada filosofica* (§ 49), ecc.

§ **1597. — Chiudere un tubo.** — Se il tubo affilato rappresentato dalla figura 404 si espone alla fiamma del cannello sicchè questa cada



Fig. 404

in *a*, e quando il rammollimento è perfetto si trae rapidamente la punta *e*, si avrà il tubo terminato da un moncone quasi sferico e da una punta esilissima che facilmente si staccherà fondendola in *a* alla



Fig. 405

fiamma del cannello; il tubo prenderà allora la forma della figura 406.



Fig. 406

Esso si potrà allora esporre dal suo estremo chiuso alla fiamma del cannello, e sarà facile quindi, soffiandovi entro per la parte opposta, e con forza opportunamente moderata, dare al suo fondo la forma emisferica (fig. 407).



Fig. 407

A tubi di vetro di cotesta forma e di pareti sottili piuttosto che no, hanno ricorso i Chimici nei loro saggi sperimentali di analisi qualitativa: ad essi si arrotondiscono per lo più e si rovesciano alquanto gli orli; per ciò si scaldano e si rammolliscono questi sulla fiamma della lampada, quindi si dilatano col far girare il tubo, nel cui orifizio si tenga introdotta un'asticella di ferro nel modo indicato dalla fig. 408.



Fig. 408

Il tubo prende in tal modo la forma indicata dalla figura 409. È ne-

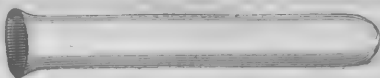


Fig. 409

cessario che la parte chiusa di cotesti tubi (detti *tubi da prova*) sia di spessezza uniforme, e non superiore a quella delle pareti del tubo, perchè il riscaldamento non ne determini la rottura.

§ 1598. — **Soffiare una sfera di vetro.** — Per procurarsi una sfera di vetro in mezzo a due punte si procede in questo modo. Si prende un tubo di vetro del diametro di 10 o 12 millimetri, e di pareti alquanto spesse, e se ne stacca una porzione lunga un centimetro all'incirca affilata d'ambe le parti (fig. 410). Ciò fatto, si chiude una

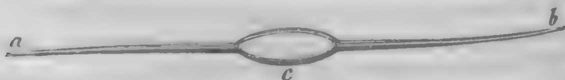


Fig. 410

delle punte *a*, il che si fa portandola per un istante nel dardo della lampada, l'altra punta *b* si lascia aperta. Allora si porta la parte di mezzo *c* più grossa nella fiamma della lampada animata da una buona corrente d'aria, e sempre facendola girare sul proprio asse si scalda fino a perfetto rammollimento; a questo punto si porta sollecitamente

la punta aperta *b* alla bocca, e mentre si continua a far girare il tubo fra le dita, si soffia in esso per l'accennato estremo, e si dilata la parte rammollita del tubo, la quale, se l'insufflazione fu regolare, prende la forma di una sfera perfetta (fig. 411).

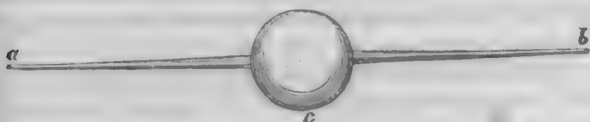


Fig. 411

Una sfera così soffiata fra due punte può servire a modo di *pipetta* per assorbire e travasare i liquidi: per ciò basta aprirne con un colpo di lima l'estrema punta *a* che era chiusa, e curvare ad angolo quasi retto l'altra punta, che si smuzza collo scaldarne leggermente gli orli alla fiamma della lampada (fig. 412).

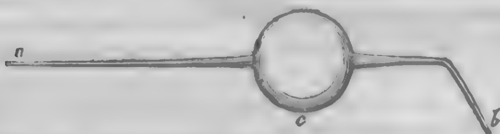


Fig. 412

§ 1599. — **Saldare due tubi l'uno coll'altro.** — Perchè questa operazione riesca a buon fine è necessario che i due tubi abbiano la medesima fusibilità, e siano, per quanto è possibile, del medesimo diametro e della medesima spessezza. Ad uno dei tubi si chiude uno degli estremi, vuoi fondendolo alla lampada, vuoi turandolo con un turacciolino di cera. Poi prendendo il medesimo tubo colla mano sinistra e l'altro (aperto ad ambi gli estremi) colla mano destra, si presentano alla fiamma della lampada ambidue contemporaneamente per quel loro estremo, pel quale essi debbono riunirsi.

È necessario che questi siano tagliati regolarmente e verticalmente all'asse del tubo. Durante questa operazione è d'uopo farli girare ambidue tra le dita, perchè i loro orli uniformemente si rammolliscano in tutto il loro ambito. È pur necessario evitare che il ram-

mollimento riesca troppo, nel qual caso è facile che il loro orifizio si chiuda; quando è raggiunta una conveniente cedevolezza del vetro, si approssimano i due estremi dei tubi l'uno all'altro, avvertendo che il loro combaciamento si faccia esatto. Una leggera compressione determina l'aderenza dei due tubi: il punto d'unione riesce alquanto ingrossato per accumulamento di materia (fig. 413), e se così si



Fig. 413

lasciasse i due tubi si staccherebbero prontamente col raffreddarsi: a tale inconveniente si ovvia scaldando il nodo della saldatura fino a perfetto rammollimento, portando quindi l'estremo libero ed aperto del tubo alla bocca, e soffiando in esso dolcemente per dilatare alquanto e distendere la materia accumulata là dove avvenne l'unione; questa si assottiglia, mentre si traggono a poco a poco in senso opposto i due pezzi saldati; così la parte loro rigonfiata si allunga e si restringe fino a prendere il diametro del tubo. Saldature di tal maniera, se fatte a dovere, resistono ad alternative anche rapide di freddo e di caldo senza rompersi.

Per saldare un tubo di piccol diametro ad un tubo maggiore, è necessario affilare questo ad uno de' suoi estremi (fig. 414 A) e ta-

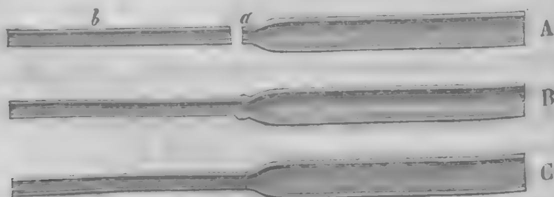


fig. 414

gliarne la punta in *a*, ad esempio, dove il suo diametro sia eguale a quello del tubo minore *b* che gli si vuole unire. La saldatura si fa come nel caso precedente: essa prende la forma rappresentata dalla figura 414 B e C; l'unione dei due tubi riesce, se bene eseguita, pressochè invisibile.

§ 1600. — **Soffiare una sfera nella lunghezza di un tubo.** — Si eseguisce con molta facilità questo lavoro quando si abbia un tubo di 5 a 6 millimetri di diametro interno, e le cui pareti siano alquanto spesse. Perciò, chiuso uno de' suoi estremi, si scalda alla lampada quel tratto su cui vuole soffiarsi la sfera; quivi il vetro si rammollisce, e per poco che si spingano verso il tratto stesso i due estremi del tubo, tenuto sempre in linea retta, il vetro rammollito vi si accumula in modo da fare sporgenza all'esterno, e chiudere quasi il lume del tubo all'interno (fig. 415). A questo punto si porta l'estremo

Fig. 415

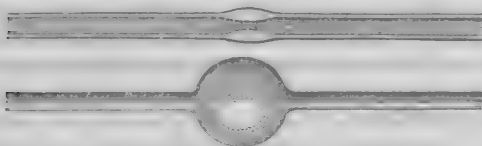


Fig. 416

aperto del tubo alla bocca, e sempre girando il tubo stesso tra le dita si soffia per entro ad esso con forza bastevole perchè ne riesca una sfera, le cui pareti saranno tanto più resistenti quanto maggiore fu la quantità di vetro accumulata, e quanto minore sarà il diametro della sfera (fig. 416).

Quando s'abbia mestieri di una sfera alquanto voluminosa, non basterà più il procedere, come fu detto, accumulando il vetro in un punto, ma sarà meglio ricorrere a quest'altro artifizio. Si trae in punta a' suoi due capi un pezzo di tubo di diametro alquanto ragguardevole, ad esempio, di 1 centim., con pareti alquanto spesse (fig. 417);

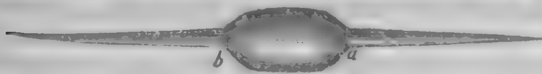


Fig. 417

poi lo si taglia con due colpi di lima prima in *a* poi in *b*, dove si saldano successivamente due pezzi di tubo, su cui vuolsi eseguita la sfera. Il tubo prende la forma indicata dalla figura 418. Portasi allora il tratto maggiore, comprese le due saldature, nella fiamma della

lampada, e vi si scalda finchè sia a perfetto rammollimento; poi

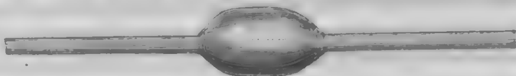


Fig. 418

si soffia la sfera, la quale trovasi perfettamente incorporata col tubo, e solidamente ad esso unita per due saldature che resistono a cangiamenti di temperatura, ed anche a violenze meccaniche ragguardevoli.

Queste poche parole basteranno per dare un'idea della maniera colla quale il Chimico, valendosi della lampada da smaltatore e di soli tubi di vetro, può procacciarsi apparecchi acconci ad uso suo per lavori speciali. Maggiori particolari si troveranno su questa arte nei Manuali e Trattati che versano di proposito su tale argomento, ed ai quali rimandiamo chi volesse nozioni più particolareggiate sulla esecuzione di tali lavori.

§ **1601**. — **Incisione sul vetro.** — Abbiamo già, a § 334, parlato dell'acido fluoridrico come di sostanza che intacca il vetro, e che perciò si presta ad eseguirvi incisioni, disegni, caratteri, ecc. Se pertanto si copra una lastra di vetro con una vernice, ad esempio con uno strato sottile di cera, poi su questa s'incida con una punta la quale ponga a nudo il vetro sottoposto, e sulla superficie del vetro così preparata si faccia reagire vuoi l'acido fluoridrico liquido, vuoi l'acido medesimo gasoso che si svolge da un miscuglio di fluoruro di calcio e d'acido solforico monoidrato, si otterrà la corrosione del vetro in tutti i tratti che la punta avea segnati sulla vernice proteggitrice, tolta la quale il disegno apparirà tracciato da linee bianche più o meno appariscenti, secondo la grossezza dei tratti ai quali esse corrispondono. A coprire il vetro su cui vuolsi incidere usasi un miscuglio di asfalto, mastice ed olio di trementina, fusi insieme, tal che ne riesca una vernice nè troppo molle nè troppo secca. L'uso dell'acido fluoridrico liquido non è esente da incomodo, ed anche da pericolo: l'acido fluoridrico infatti, se venga a toccare la pelle, vi determina dolorosissime vescicazioni ed ulceri. Più comodo procedimento sarà quello di esporre la lastra, preparata come fu detto, ai vapori d'acido fluoridrico: perciò servirà una coppa di piombo di forma quadrilatera o circolare, secondo la forma del disegno da eseguirsi, in cui si porrà il miscuglio d'acido solforico e fluoruro di calcio, che si

coprirà colla lastra incisa la quale servirà di coperchio, e che avrà rivolta verso l'interno della cassola la faccia preparata per l'incisione. Blando riscaldamento del recipiente di piombo determinerà lo svolgimento dell'acido fluoridrico, e tosto apparirà il disegno, che sarà, dopo tempo più o meno lungo, perfettamente inciso. Si comprende come alcuni tratti si possano rendere meno pronunciati, altri più, purchè sui primi, già resi manifesti, si versi alquanta vernice o cera, e gli altri ancora scoperti si espongano nuovamente all'azione dell'acido fluoridrico. Terminata l'incisione, si scalda la lastra per rammollire la vernice, e toglierla in gran parte, poi si lava e si monda perfettamente con olio essenziale di trementina. Con questi procedimenti si scrivono sul vetro cifre e caratteri, nella confezione dei tubi graduati, dei termometri, ecc. L'incisione sul vetro venne tentata siccome succedanea dell'incisione sul rame e sull'acciaio; la lastra incisa dev'essere appoggiata sovra una tavola assai forte di ferraccio, la quale non sia per niun modo pieghevole, e sia perfettamente piana; così la lastra di vetro non soffre più violenza sotto il torchio quando si venga a trarre prove del disegno che essa porta.

L'azione dell'acido fluoridrico sul vetro può servire a preparare lastre sulle quali si mostrino disegni trasparenti su fondo opaco (*verre mousseline*). Se prendasi una lastra di vetro, e sovr'essa si applichi un tessuto a maglie (*tulle*) leggermente imbevuto d'olio, poi, tolto il tessuto, si esponga la lastra all'azione corrodente dell'acido fluoridrico, si avrà corrosione del vetro su tutta la lastra, meno tuttavia quelle linee intrecciate che furono coperte dal pochissimo olio che imbeveva il tessuto. Vetri così lavorati servono bene a modo di vetri smerigliati per le finestre.

§ **1602**. — **Applicazione dei metalli sul vetro.** — Si possono applicare e fare aderire parecchi metalli sul vetro, per modo che resistano al fregamento. L'applicazione dell'oro è quella che più spesso si eseguisce nell'adornare vasi di vetro, siccome bottiglie, coppe, tazze, bicchieri, ecc. Il colore dell'oro infatti piacevolmente si marita alla tinta di parecchi vetri colorati in verde, in rosso, ecc., ed adorna riccamente altresì il vetro bianco vuoi opaco, vuoi trasparente. Di questa applicazione diremo qui poche parole.

Da una soluzione di cloruro d'oro (Au^2Cl^3) si precipita ossido d'oro con una soluzione di potassa (§ 1205). La polvere ottenuta si lava accuratamente, poi si tritura con borato di soda deacquificato, e

quindi impastata in poltiglia liquida vuoi con soluzione di gomma, vuoi con olio di trementina o di lavanda, col pennello si applica a disegno sul vetro. L'oggetto così preparato si porta in un forno a muffola in cui lo si scalda a conveniente temperatura, la quale basti a far sì che il borato di soda si liquefaccia e s'incorpori col vetro e vi faccia aderire le tenuissime particelle d'oro che gli stanno mescolate. Frattanto, se ossido d'oro si adoperò, questo per virtù del calore si ripristina. L'indoratura così ottenuta è smorta e pallida, priva di splendore metallico, il quale tuttavia facilmente le si dona col mezzo della confricazione e della compressione con un corpo duro e liscio, quale è l'agata o la sanguigna del brunitoio.

Nell'adornare il vetro non si adoprano nè l'argento nè il rame nè il platino, metalli che tuttavia per altri intendimenti talvolta si precipitano, od altrimenti si fissano sul vetro, siccome vedremo altra volta.

Paste ceramiche.

§ **1603**. — Nel vol. II di questo Manuale, a § 635 e seguenti, abbiamo trattato assai diffusamente dei silicati d'allumina (argille o terre grasse), della origine loro, della loro composizione e delle proprietà che loro appartengono. È ora tempo che ci valghiamo di quelle nozioni per renderci ragione dei fatti che si osservano nell'impiego di quei naturali prodotti in diverse fabbricazioni, le quali si comprendono tutte sotto il nome di *arte ceramica*. Questa denominazione, tratta dal greco, a vero dire più propriamente si riferisce all'arte del terragliere o fabbricante di stoviglie comuni di terra cotta. Se non che si estese la significazione del nome a molte altre arti, le quali hanno tuttavia ciò di comune, che tutte consistono nel lavorare le terre plastiche e cuocerle. Così i prodotti dell'arte ceramica variano grandemente, sia per la natura delle materie prime onde si compongono, sia pei procedimenti coi quali queste si lavorano, e possono per ciò disporsi quasi naturalmente in una serie crescente per finezza, bellezza e pregio, della quale primo termine sarebbero i mattoni che ci servono all'edificare, e l'ultimo le più belle e ricercate porcellane.

§ **1604**. — Le proprietà per le quali le argille o terre grasse si prestano alle fabbricazioni delle quali intendiamo di discorrere,

sono da una parte la plasticità, per la quale, immollate con acqua in sufficiente proporzione, fanno pasta tenace ed insieme docile, che, vuoi colla mano, vuoi col mezzo di forme o stampi si modella in modi svariati; e dall'altra l'indurirsi loro per l'essiccamento, e più ancora pel forte riscaldamento della cottura, la quale, mentre le rafferma e le rassoda, loro toglie la possibilità di nuovamente stemperarsi nell'acqua.

§ **1605.** — Dicemmo che i silicati d'allumina puri sono refrattarii, e resistono a temperature elevatissime senza fondersi nè rammollirsi: questa proprietà è pur quella che atti li rende a qualche genere di fabbricazione; se non che alcuni prodotti di ceramica si ottengono con argille le quali naturalmente sono fusibili per mescolanza di materie straniere; ed oltrecciò spesso alle argille infusibili si mescono materie, le quali se non donano al miscuglio una perfetta fusibilità, il rendono tuttavia capace di una semifusione, in altri termini di una vetrificazione incipiente; la qual cosa si avvera, ad esempio, nelle porcellane, nei *grès*. Per questo lato si comprende come la descrizione delle arti ceramiche naturalmente debba tener dietro a quella dell'arte vetraria; tanto più poi perchè veri silicati fusibili o vetri sono gli smalti e le vetrine che si applicano a parecchie terraglie, ed i colori coi quali si dipingono le porcellane.

Nel discorrere dei varii rami dell'arte ceramica sarem brevi quanto ci è possibile; accenneremo ai fatti fondamentali della medesima, specialmente a quelli che riguardano la loro ragione chimica, ma poco ci stenderemo sulla parte meccanica, la quale più ampiamente si troverà svolta sia nei Trattati più estesi di Chimica tecnologia, sia nelle opere speciali che riguardano l'arte di cui discorriamo.

§ **1606.** — **Mattoni.** — Chiamansi con tal nome quei materiali da costruzione che si preparano con argille comuni, ai quali si dà la forma per lo più di parallelepipedi rettangolari, talvolta d'altri poliedri, i quali, come altrettante piccole pietre da costruzione, si sovrappongono gli uni agli altri, con interposizione di malta di calce a guisa di cemento, nell'edificare nostro comune. Pare che l'uso dei mattoni sia antichissimo, e che di tali pietre artificiali si valessero i primi uomini che si provvidero di permanenti abitazioni, i quali scegliendo per loro dimora i terreni adiacenti alle foci dei fiumi, vi rinvennero in abbondanza i depositi argillosi atti appunto alla fabbricazione dei mattoni. E forse in sul primo impiego di questi bastò agli uomini il seccarli

all'aria, e dar loro in tal modo una tal quale solidità, che tuttavia più ragguardevole si conseguì in appresso col mezzo della cottura. L'uso d'altronde dei mattoni crudi, seccati solo per esposizione all'aria, è ancor comune al presente presso di noi in molti luoghi, là specialmente dove scarseggia il combustibile: certamente un cosiffatto materiale non s'appropria ad ogni maniera di edifizii, ma solo a quelli di mediocre altezza, e dei quali le pareti non debbano soggiacere a pressioni di qualche momento, o resistere alle ingiurie atmosferiche, all'umidità, e, a più forte ragione, al contatto coll'acqua (1).

Analoga alla fabbricazione dei mattoni è quella delle tegole comuni colle quali si coprono le abitazioni, e solo ne differisce per qualche particolare di opera manuale, e per qualche maggior cura nella scelta e nella manipolazione delle terre.

Una maniera particolare di mattoni è quella che s'impiega nella costruzione dei forni di fogge diverse, destinati a quelle arti nelle quali è mestieri adoprare la potenza del fuoco (forni fusorii, a riverbero, ecc.). È mestieri per questi scegliere le terre le quali siano capaci di resistere ad alte temperature, e modificarle ancora coll'addizione di materie che le rendano, se è d'uopo, più refrattarie.

Si comprende pertanto che se, quanto a procedimenti meccanici, la fabbricazione dei mattoni di qualunque natura è sempre, per così dire, la medesima, la materia di cui essi si compongono deve variare assai dai comuni mattoni ai refrattarii. Diremo pertanto prima di quelli,

(1) In Germania spesso si edificano le abitazioni, anche non prive di eleganza, adoperando pietre o mattoni cotti nelle loro basi, negli angoli e nelle spalle delle finestre e delle porte, e facendo il pieno dei muri con mattoni crudi: una buona arricciatura copre e difende questi ultimi dalle ingiurie atmosferiche. Nell'Agro Lionese le abitazioni si costruiscono in gran parte con un impasto di argilla e di ciottolini (*pisée*) che mettesi in opera riempiendone uno spazio limitato da tavole collocate verticalmente a tal distanza che raffiguri la spessezza del muro. Alle pareti delle case così costrutte si dà maggiore solidità attraversandole orizzontalmente e verticalmente da vene o trammezzi di alquanti centimetri di gesso. Tali abitazioni, che s'innalzano talvolta a parecchi piani, sono solide se stiano all'asciutto: ma l'acqua le rovina spappolando l'argilla, la quale, non cotta, si sfascia. Così avvenne in una delle più recenti inondazioni che afflissero la città di Lione. Presso noi, e specialmente nel territorio Alessandrino, frequenti sono le abitazioni rurali le cui pareti sono unicamente costrutte dell'accennata miscela di argilla e ciottoli, o meglio ghiaia.

poi di questi, aggiungendo, a quanto diremo dei secondi, alcune osservazioni intorno alla fabbricazione dei crogiuoli refrattarii.

§ 1607. — **Mattoni comuni.** — Alla preparazione di questi prodotti servono, per dir così, indistintamente le argille tutte che s'incontrano nei depositi prodotti dalle acque, purchè tuttavia in essi predomini il silicato d'allumina. Le terre grasse comuni, quelle che chiamansi dai Tedeschi *lehm* e dai Francesi *terres franches* (§ 647), si adattano a tale uso. Una certa proporzione di carbonato di calce regolarmente disseminata nella massa argillosa non nuoce; solo rende la terra disposta a rammollirsi ed a fondersi quando soggiaccia a temperatura molto elevata: il quale effetto di semifusione ben sovente si ricerca, poichè cosiffatti mattoni riescono più degli altri duri, sonori, resistenti alla pressione ed all'acqua. Se poi il carbonato di calce vi si trovasse in grande proporzione, e la cottura non ne determinasse la semivetrificazione, i mattoni cotti, bagnati con acqua, si sfiorirebbero. Talvolta avviene che un'argilla di buona qualità si trovi meccanicamente unita a noccioliui o ciottoli minuti di carbonato di calce; mattoni preparati con essa, sottoposti alla cottura e quindi bagnati con acqua, si vedrebbero rompersi tutti pel lievitare della calce che s'idrata.

È raro che a fabbricare mattoni comuni si destini un'argilla priva d'ossido di ferro: per lo più le argille che si adoprano per tale uso si colorano assai intensamente in rosso per la cottura. Le argille molto ferruginose sono più che altre mai disposte a rammollirsi e liquefarsi per la calcinazione: esse perciò non resistono ad una cottura molto prolungata ad intenso calore.

Le argille plastiche, le quali coll'acqua fanno una pasta molto tenace, non si acconcerebbero bene da sole alla fabbricazione dei mattoni; esse infatti coll'essiccamento si ristringerebbero grandemente, e nella cottura si sformerebbero e si fenderebbero, causa la grande diminuzione di volume a cui soggiacerebbero. Cosiffatte argille si correggono coll'addizione di un'argilla sabbiosa o d'una sabbia silicea, la quale può essere anche alquanto calcare senza nuocere, trattandosi di mattoni i quali non si debbono sottoporre a gagliardo riscaldamento.

A vece di sabbia si uniscono in alcuni paesi all'argilla le ceneri dei forni alimentati dal litantrace, dalla torba, dalle antraciti, le quali, come non plastiche, rendono l'argilla convenientemente magra.

§ 1608. — Fra le argille o marne che si adoprano nella preparazione

dei mattoni, trovansene alcune le quali hanno tale coesione che rende impossibile il convertirle in pasta. Si potrebbero tali argille sottoporre alla triturazione col mezzo di una macina od altro meccanismo, ma questa maniera di meccanica divisione non raggiungerebbe lo scopo di un'attenuazione conveniente, e di una perfetta omogeneità della pasta. Meglio assai giova scavare cotali terre nell'autunno, e, ammucchiate, abbandonarle alle ingiurie atmosferiche, alla pioggia ed al gelo durante un inverno. Alla primavera consecutiva esse si trovano spappolate o disgregate in modo da impastarsi con molta facilità. Questa esposizione alle atmosferiche influenze ha ancora un altro vantaggio, che cioè le piriti di ferro che spesso si trovano nelle argille, si ossidino sotto la doppia azione dell'acqua e dell'aria, e convertite in solfato di ferro vengono eliminate (1). L'utilità di lasciare le argille esposte in tal modo alle intemperie è cosa confermata dalla pratica giornaliera.

L'argilla, resa convenientemente molle, è alcune volte assoggettata ad operazioni colle quali se ne separano materie straniere, quali sono i ciottoli, i frammenti di vegetali e simili. Quindi ora essa si fa passare attraverso ad un setaccio, ora diluita con molta acqua si prepara per levigazione, la qual cosa gioverebbe, ad esempio, quando un'argilla fosse già molto sabbiosa, e contenesse masse notevoli di silice o carbonato di calce, ecc. (2).

§ 1609. — La terra, preparata nel modo che dicemmo, vuol essere impastata assai tempo perchè acquisti maggiore omogeneità. Questa operazione è per lo più eseguita da un operaio, il quale si vale a tal uopo dei suoi piedi nudi. La terra molle ammucchiata su d'un'area pulita e battuta, è divisa ed impastata dall'operaio, il quale ha cura che tutta la terra venga egualmente calpestata: in questa operazione giova assai la sensibilità del piede dell'operaio, che fatto avvertito della presenza di un sasso o d'altro corpo straniero, lo elimina.

(1) Le piriti di ferro sono nocive alla resistenza dei mattoni per la ragione che quando la terra si cuoce esse si scompongono perdendo solfo, e scemano di volume: perciò là dove esse stavano formansi fori o vani.

(2) L'operazione del lavare o levigare le terre da mattoni non si eseguisce mai nella fabbricazione corrente pei bisogni dei costruttori presso di noi. Se tuttavia si esaminano i mattoni di alcuni antichi edifizii, di leggeri si riconosce che essi hanno una omogeneità singolare, e che perciò probabilmente si prepararono con terre levigate.

Per lo più questo lavoro si ripete tre volte; dopo del che la terra si giudica bastantemente omogenea perchè possa immediatamente servire.

La forma che si dà ai mattoni è quella di un prisma rettangolare, le cui dimensioni variano tuttavia secondo i paesi. L'operaio che attende a questo lavoro è provveduto d'una tavola stretta conformata a modo di cavalletto (fig. 419), col piano superiore leggermente incli-



Fig. 419

nato da uno de' suoi lati; di più esso ha parecchi stampi o forme rettangolari, formate da quattro assicelle unite a modo di cassetta senza fondo. Pertanto esso comincia dal coprire di un leggero strato di sabbia la superficie della tavola, e su questa applica lo stampo, ch'egli tosto riempie di una sufficiente quantità d'argilla impastata, cui egli pigia e comprime; il soprappiù che eccede gli orli dello stampo, ne viene esportato vuoi colla mano, vuoi con un randello o raschiatoio di legno. Sulla faccia superiore del mattone l'operaio getta ancora alquanta sabbia, e ve la stende uniformemente. Lo stampo è quindi immediatamente consegnato ad un aiutante, il quale lo porta su di un'area piana, ben battuta, ed in luogo esposto al sole: quivi collocato lo stampo orizzontalmente per una delle facce maggiori gli s'imprime una scossa leggera dal basso in alto, cosicchè il mattone si stacca e si adagia sul suolo. Mentre l'aiutante eseguisce questa operazione, l'operaio modella un altro mattone valendosi d'un altro stampo, che tosto consegna all'aiutante che gli rimette lo stampo vuoto, ecc. Operando in questa maniera un operaio che lavori 12 ore del giorno può modellare 3000 mattoni e più (1). I mattoni adagiati sul suolo vi si lasciano finchè abbiano presa al-

(1) Le dimensioni dei mattoni variano alquanto secondo i paesi, e diremo anche

quanta durezza, poi si volgono di costa, ed ancora per qualche tempo si tengono esposti al sole. Quando la coesione da essi acquistata li rende capaci di resistere a modica pressione senza sformarsi, essi vengono in luogo appartato disposti gli uni sugli altri ed in guisa che costituiscano un muricciuolo alto 1,50 all'incirca, in cui i mattoni collocati di costa ed obliqui gli uni sugli altri lascino tra di loro vani sufficienti perchè l'aria liberamente circoli intorno ad essi (fig. 420).

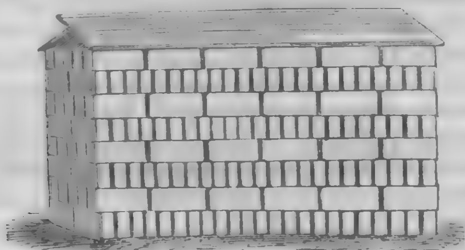


Fig. 420

Ciascun muricciuolo è poi coperto vuoi con tavole di legno, vuoi con paglia o con tegole, perchè l'acqua della pioggia non venga a battere sui mattoni e rammollirli. Quivi rimangono questi esposti all'aria ed ai raggi del sole, che li seccano, e li dispongono ad essere cotti nella fornace.

Per la confezione dei mattoni si sceglie la stagione estiva, nella quale l'essiccazione procede rapidamente; è tuttavia nociva una troppo

secondo i fabbricanti. I mattoni che ora servono alle nostre moderne costruzioni, sono assai minori di quelli che si osservano negli edifizii di antica data.

Presso Parigi si fanno mattoni delle seguenti dimensioni:

		Lungh.	Largh.	Spess.
Mattoni detti di Borgogna	cent.	22	11	5,5
Mattoni comuni di Auteuil	»	10	4	4
Mattoni quadrati per fondazioni	»	20	7	7
Altri pel medesimo uso più cotti	»	19	6,8	6,8
Mattoni comuni	»	22	11	5
Altri minori	»	19	10	4,5

Vedi Brogniart, *Traité des arts céramiques*.

elevata temperatura, la quale cagionerebbe facilmente screpolature nei mattoni, e determinerebbe lo staccamento di scaglie o croste dalla superficie loro.

§ **1610.** — Il lavoro che abbiamo descritto è quello che si pratica generalmente nelle fabbriche di mattoni; se non che in alcuni luoghi si sostituì all'opera manuale dell'uomo quella di macchine più o meno efficaci, messe in movimento da acconci motori. Noi non descriveremo cotesti meccanismi, dei quali l'utilità è ancora contestata; solo osserveremo con Brongniart, che l'impiego di macchine le quali comprimano fortemente la pasta può essere vantaggioso in quanto che, lavorando con esse, si può impiegare un'argilla molto asciutta, e soda, così che i mattoni possono, in tali condizioni, essere immediatamente portati al forno per essere cotti (1).

§ **1611.** — Le operazioni che descrivemmo per la fabbricazione dei mattoni, poco modificate, servono eziandio per la preparazione delle quadrelle che si adoprano per fare pavimenti comuni. Gioverebbe per queste una maggior cura nella scelta dell'argilla, e sarebbe pur cosa opportuna che si comprimessero alquanto fortemente perchè la pasta loro riuscisse densa e compatta.

Con alcune terre ben preparate per mezzo di levigazione, e col cuocerle a tal calore che determini una semivetrificazione, possono fabbricarsi ottime quadrelle, le quali più che le comuni resistano al fregamento. È pure possibile il dare colori particolari a questi oggetti, col mescolare alle terre ossidi metallici, i quali nella cottura vi sviluppino la loro tinta speciale. Non è tuttavia da dimenticarsi che in generale le quadrelle di terra cotta servono a pavimenti di camere di modeste abitazioni, che perciò è d'uopo esse riescano a prezzo moderato, giacchè per le abitazioni dei doviziosi più si pregiano, e perciò più spesso si adoprano, il legno (palchetti), i marmi artificiali, i mosaici.

§ **1612.** — Le tegole delle quali usiamo nei nostri paesi coprire gli edifizii fannosi esse pure di terra comune: la necessità di dar loro poca spessezza, la condizione assoluta che da esse si richiede che non

(1) Osserva Brongniart, che quando un operaio può fare in un giorno 5000 mattoni è difficile che una macchina dia un risultamento più economico. Questa ragione varrebbe ancor più se fosse vero ciò che trovasi detto da alcuni, che un abile ed esercitato modellatore può in 12 ore fabbricare fino a 12,000 mattoni.

vadano soggette a fessurarsi, e che non abbiano fori, anche piccoli, pei quali possa l'acqua farsi strada, obbliga i fabbricanti, come per le quadrelle, ed a maggior ragione, a sceglier terra omogenea, impastarla convenientemente, e comprimerla assai nello stampo: sarebbe cosa utilissima che esse fossero quanto meno è possibile porose. Perciò usasi sottoporle a cottura piuttosto forte; perciò si rigettano quelle che non sono dure e ben sonore. Giova altresì che l'argilla che si adopera per fabbricarle sia più grassa di quella dei mattoni, poichè così può prestarsi a maggior sottigliezza.

È difetto delle nostre tegole l'essere assai pesanti, talchè siam costretti a servirci di forti travature per sostenerle; la natura della terra con cui esse si fanno, e la loro forma, renderebbero impossibile il dar loro minore spessezza senza farle troppo fragili; le dimensioni che loro si danno al presente non impediscono tuttavia che la grandine talvolta le rompa. Altro inconveniente è l'asprezza della loro superficie che deve star rivolta verso l'aria: infatti sovr'essa si accumula facilmente quel poco di terra che l'aria vi trasporta, la quale poi presta materia opportuna su cui vegetano le muffe, che spesso ritardano lo scolo delle acque piovane: ad ovviare a questo inconveniente gioverebbe coprire le tegole d'uno smalto o d'una vernice simile a quella delle comuni terraglie, il che tuttavia ne accrescerebbe notevolmente il prezzo (1).

§ **1613**. — Il cuocere i mattoni è operazione che si eseguisce entro fornaci di forme varie secondo i paesi e secondo la natura del combustibile di cui si può disporre; pertanto non è nostro intendimento il descrivere le diverse fogge di questi forni, e solo ci accontenteremo di dare sovr'essi brevissimi cenni.

In alcuni paesi (Inghilterra, Belgio) usasi cuocere i mattoni in mucchi (*meules* dei Francesi, *meiler* dei Tedeschi, *clamps* degl'Inglesi). Perciò i mattoni si dispongono su d'un piano ben livellato, e si accatastano gli uni sugli altri per maniera che la fiamma del combustibile possa passare attraverso agli spazii che essi lasciano vuoti. La parte

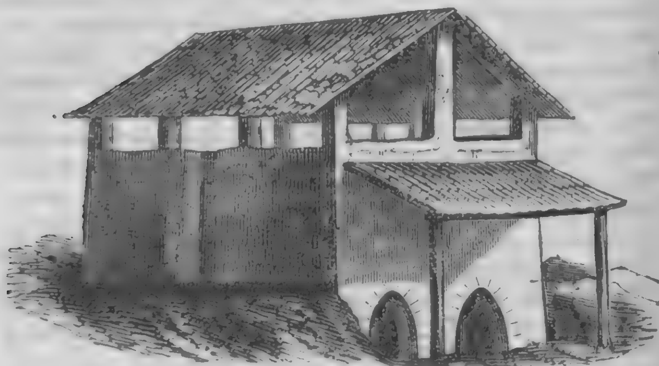
(1) Non entreremo qui in particolari sopra le forme diverse che si danno alle tegole nei varii paesi. Questo argomento riflette più specialmente l'arte del costruttore architetto: certo è che più leggeri dei nostri sono i coperti delle abitazioni in Inghilterra, in Francia, in Olanda, ecc., e certo è pure che sarebbe opportuno per noi che qualche poco si scemasse la forte spesa a cui debbono assoggettarsi i costruttori di abitazioni per le sole travature destinate a reggere il peso dei tetti.

inferiore di un mucchio è costrutta in guisa che vi si trovino canali, il cui vôlto è çostrutto cogli stessi mattoni da cuocersi, e che servono di focolare, e di cammino ad un tempo, la cui continuazione è rappresentata dagli spazii che i mattoni lasciano tra di loro. A proteggere i mattoni in qualche modo dal contatto libero dell'aria, e per concentrarvi il calore, si copre l'esterna superficie del mucchio con argilla, che sopra vi si applica. Egualmente si dispongono intorno al mucchio, ed in luoghi corrispondenti ai venti dominanti, ripari che impediscano l'azione di questi; la quale renderebbe irregolare l'andamento della cottura. Cotesti mucchi non hanno bisogno di graticole se il combustibile che s'impiega sia il legno, la torba: si muniscono di graticole se si faccia uso di litantrace. I mucchi sono talvolta di così grandi dimensioni da comprendere 500,000 mattoni. Una così gran massa di materiali difficilmente può portarsi a cottura uniforme. Si cerca di ovviare in parte a questo inconveniente adoperando combustibili che brucino con lunga fiamma. Si richiede inoltre molta abilità per costruire di tali mucchi in guisa che non cadano in rovina, malgrado lo stringimento a cui i mattoni vanno soggetti nel cuocere. La cottura ha in tali mucchi così voluminosi una durata lunga anzichenò, cioè da 20 a 30 ed anche 50 giorni. È impossibile con tale disposizione ottenere una cottura uniforme: v'ha sempre in vicinanza dei focolari un certo numero di mattoni i quali si guastano per troppo intenso riscaldamento, si vetrificano alla superficie, si rammolliscono e si agglutinano gli uni agli altri, così che il distaccarli riesce impossibile. Quei mattoni poi che si trovavano troppo remoti dal fuoco rimangono poco modificati dal calore. In Inghilterra si calcola a 10 % la perdita dei mattoni cagionata da rotture, o da fusione, o da insufficiente cottura. Si assortiscono i mattoni dopo la cottura secondo gli usi ai quali si destinano.

§ 1614. — Il metodo che si segue generalmente nel nostro paese (Piemonte) per cuocere i mattoni, è quello delle fornaci o forni, nei quali i mattoni sono circondati pressochè interamente da un involucro permanente (le pareti della fornace). Le figure 425 e 424 rappresentano una delle nostre fornaci più comuni, quali si costruiscono nelle vicinanze di Torino, e vi si scorge come essa consista in uno spazio rettangolare, circondato da quattro pareti verticali, esternamente costrutte alquanto a scarpa, e coperte fino ad una certa altezza con terra che vi si ammucchia. Questa disposizione è destinata a dare stabilità alle

pareti (costrutte con poca cura siccome non destinate a lungo uso), ed inoltre a concentrare il calore nell'interno della fornace. La dis-

Fig. 423



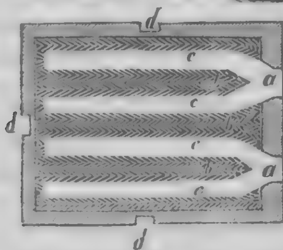


Fig. 424

posizione medesima riesce facilissima se la fornace si costruisce al piè di una collina. Se si stabilisce la fornace sul piano, usasi scavare alquanto profondamente (2 o 3 metri) nel suolo, così che le pareti si trovino in parte nascoste dalla terra circostante. Una delle facce dell'edifizio mostra due bocche od aperture per le quali si deve far fuoco nella fornace. Il combustibile che presso noi si adopera è in generale il legno, che si sceglie di quella qualità che si possa avere a prezzo più conveniente; perciò le fornaci non hanno graticole (1).

(1) Si stabilirono pure presso di noi in parecchi luoghi fornaci da mattoni munite di graticola, che si alimentarono le une con litantrace inglese, le altre colle nostre ligniti di Noceto.

L'edifizio si copre di un tetto, e si munisce, nella sua parte corrispondente alle bocche del fuoco, di una tettoia che serve di riparo ai fornaciai. La figura mostra che la fornace ha due bocche che servono all'introduzione del combustibile. La figura 424 mostra la sezione orizzontale della fornace: *aa* sono le due bocche; di contro ad esse stanno due piedritti *bb* costrutti coi mattoni da cuocersi; essi presentano il loro spigolo saliente di fronte alle bocche succennate. Un altro piedritto *b* divide la fornace in due, dalla quale disposizione risultano quattro anditi o canali *cccc* che percorrono tutta la lunghezza della fornace: uno strato di mattoni è pur disposto tutto in giro contro le pareti, nelle quali si osservano tre spazii *ddd* chiusi solo da muricciuoli: tali spazii sono aperti durante il caricamento della fornace, e si chiudono con muratura sottile al momento di cominciare la cottura. I piedritti sono costrutti con mattoni disposti di costa gli uni accanto agli altri ed in modo che non si tocchino. Sui piedritti si costruiscono quattro vôlti che coprono i canali *cc*, e sovr'essi si compie la carica, disponendo sempre i mattoni di costa, ed in modo che rimangano tra essi spazii che libero lascino il passaggio all'aria ed ai prodotti della combustione. La carica dei mattoni si porta fino a livello dell'orlo superiore delle pareti o poco più sopra. La carica essendo compiuta, si comincia dal fare un fuoco assai dolce nelle bocche, con legno leggero, per lo più di rami o fasci di legno minuto, poi si accresce l'intensità del fuoco, e si adopera legno più grosso; in generale scegliesi legno che arda con fiamma, perciò i legni teneri di pioppo, di salice e simili. Al termine della cottura si chiudono le bocche della fornace, la quale si abbandona al raffreddamento. Questo essendo giunto a tale che gli operai possano reggere al calore superstite, si rompono i tre muricciuoli e si procede allo scaricamento. I mattoni si trasportano in un magazzeno dove si tengono riparati sotto una tettoia.

Nel lavoro ordinario si tengono i dati seguenti: supponendo una fornace di 10,000 mattoni, si calcola che per cavare la terra e trasportarla nel cantiere si esigano tre giornate di lavoro: che per mondare la terra e per impastarla si esigano 6 giornate; che un mattoniere faccia i 10,000 mattoni in tre giorni (1): una giornata basta a collo-

(1) Secondo questo computo un operaio non farebbe più di 3333 mattoni in un giorno, e questo lavoro sarebbe inferiore assai a quello che è riferito dal più degli

carli sull'aia per l'essiccamento: il caricamento della fornace richiede due giorni di lavorante mattoniere: quattro giorni si esigono per la cottura: un giorno per scaricare la fornace, ed un giorno per collocare i mattoni nel magazzeno.

Si calcola che nell'essiccamento si guasti $^1/_{20}$ dei mattoni, ed $^1/_{20}$ ancora per la cottura.

I mattoni nostri comuni hanno $0^m,257$ di lunghezza, $0^m,128$ di larghezza e $0^m,064$ di altezza. È, come si scorge, tenuta la regola che l'altezza sia la metà della larghezza, e questa la metà della lunghezza. 3 mattoni dopo la cottura pesano 9220 gr., 400 mattoni fanno un volume di 1 metro cubo. La cottura di 10,000 mattoni esige la consumazione di 10 steri di legno caduno pesante 30 miriagr. Perciò in tutto 300 miriagr. di legno.

I quadrelli o *quadrettoni*, dei quali si fa uso nella costruzione dei pavimenti, hanno forma quadrata, 0,257 di lato e 0,032 di altezza.

Le tegole nostre hanno la forma d'un semicanale leggermente conico, la lunghezza è di 0,428, la spessezza 0,021, la circonferenza maggiore, misurata al di fuori, è di 0,257, la minore 0,171, la saetta della curva maggiore è di 0,043. Quattro tegole pesano gr. 9220.

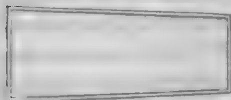


Fig. 425

Il formare coteste tegole è opera non così facile come il formare mattoni. Lo stampo (fig. 425) rappresenta la forma della tegola spiegata; lo si riempie esattamente, e con cura, di terra bene impastata ed omogenea, poi si porta la massa di terra così conformata sopra un modello di legno convesso (fig. 426 A) e di forma

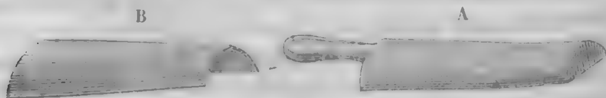


Fig. 426

corrispondente al vano della tegola, la quale vi si adatta incurvandosi. Questo poi si porta sul suolo, e sotto alla tegola si fa scorrere estraendolo. La tegola trovasi allora appoggiata sul suolo pe' suoi orli mag-

zutori, di 5000 almeno. Forse la maggior lentezza del lavoro dei nostri operai dipende dal maggior volume dei nostri mattoni.

giori (fig. 426 B), e tuttochè ancor molle, pure conserva la sua forma, che poi più permanente si rende coll'essiccazione.

La figura 427 mostra la disposizione che si dà presso di noi alle tegole che coprono gli edifizii. Vi si scorge che dal loro accozzamento

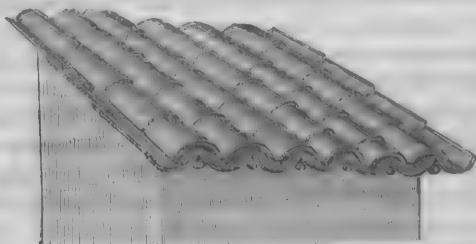


Fig. 427

risultano altrettante docce parallele le une alle altre, appoggiantisi sulla travatura, e che rivolgono la loro concavità in alto: le linee di combaciamento delle docce suddette sono poi coperte da altre tegole rovesciate colla convessità in alto. La forma di cono tronco che si dà alle tegole fa sì che in questa loro disposizione esse non possano scorrere le une sulle altre; il quale effetto d'altronde è reso impossibile dalla poca inclinazione (45° all'incirca, talvolta meno) che si dà alla travatura.

La manodopera per le quadrelle e per le tegole è di $^1/_5$ maggiore di quella che si richiede pei mattoni. Quando si carica una fornace si ha cura di collocare le quadrelle e le tegole nella parte superiore, i mattoni nella parte inferiore.

§ 1615. — Dei mattoni che si estraggono da una fornace alcuni sono talmente cotti che la loro superficie riesce vetrificata (talvolta essi sono agglutinati e come scorificati, ed in tal caso sono da rigettarsi), essi prendono il nome di *Ferrigni*, ed in vernacolo di *Frieui* (1). Altri trovansi a giusto grado di cottura, sonori, duri (sono i migliori), e prendono il nome vernacolo di *mezzanella forte;* altri meno fortemente riscaldati e poco cotti si mostrano pallidi, poco sonori, facili

(1) Questi mattoni si adoprano in Olanda a lastricare le vie, e per tal uso si collocano di costa. Essi resistono assai bene al fregamento ed al gelo.

a disgregarsi per fregamento, facili pure al rompersi, e prendono la denominazione di *mezzanella dolce.* Questi possono impiegarsi nei massicci dei muri che non debbono resistere a valide pressioni o spinte, nei trammezzi dell'interno delle abitazioni, non mai nelle facciate degli edifizii, specialmente se non si ricoprono d'incrostazione; non mai nei pilastri o piedritti che debbono resistere a forti pressioni; non mai nei luoghi umidi, dove essi facilmente si sfiorirebbero.

§ 1616. — Una maniera particolare di cottura si adottò da alcuni in questi ultimi anni, quella cioè di caricare la fornace con strati alternativi di mattoni e di combustibile minuto, come, ad esempio, litantrace frantumato quale si trova nei magazzini, o polviglio di carbone vegetale, ecc. Alla parte inferiore della carica si praticano canali o cammini orizzontali, nei quali si fa fuoco in sul principiare della cottura, finchè siasi acceso il combustibile che trovasi frapposto agli strati inferiori; a questo punto si lascia che la combustione progredisca da sè ed invada successivamente tutti gli strati di materia carbonosa, finchè questa sia interamente consumata. È necessaria molta accortezza nel proporzionare la quantità di combustibile alla maggiore o minore fusibilità della terra, ed al grado di cottura che le si vuol dare. Pregio di questo modo di procedere è la possibilità di condurre l'operazione in maniera che i mattoni riescano tutti egualmente cotti ed a grado conveniente. Se si hanno contemporaneamente a cuocere mattoni e tegole o quadrelle, sarà necessario non mescolare queste a quelli, ma per ciascuna specie di prodotti farne strati distinti, e proporzionare alla loro varia spessezza la quantità del combustibile.

§ 1617. — Le fornaci che abbiamo descritto sono da considerarsi come forni d'imperfetta costruzione, facili a guastarsi (sono tuttavia economiche pel primo stabilimento): in esse v'ha sempre una notevole disperdizione di calore, specialmente per la loro parte che non è protetta dalla terra ammucchiata contro le loro pareti. L'irregolarità della cottura è pure un inconveniente di tale maniera di fornaci. Gioverà dare qui il disegno e la descrizione di un forno a mattoni di costruzione assai conveniente, e che usasi nelle vicinanze di Cassel, ed il cui lavoro assicurasi assai economico (1).

La figura 428 mostra lo spaccato verticale del forno sulla sua linea

(1) Vedi l'opera di Knapp più volte citata.

mediana e sull'asse più lungo. Questo forno è destinato a cottura di

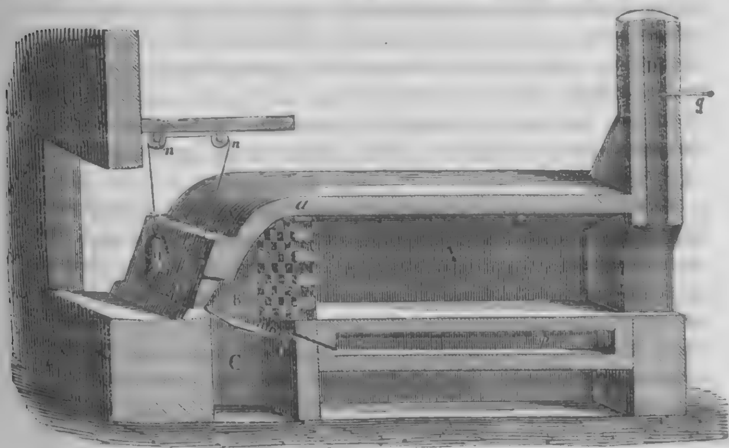


Fig. 428

mattoni; esso potrebbe tuttavia servire altresì alla cottura delle terraglie ordinarie. A è lo spazio in cui si fa la cottura dei mattoni; B è il focolare munito di graticola in *rr* e di ceneraio in C; D è il cammino per cui escono i prodotti della combustione; *g* è un registro che regola la forza della corrente d'aria e l'attività della combustione; *pp* è il pavimento del forno, come scorgesi, vuoto, perciò men buon conduttore del calore; *b* è un'apertura praticata all'estremo del forno opposto alla graticola: essa serve all'introduzione dei mattoni entro il forno ed alla loro estrazione; durante la cottura essa si mantiene chiusa da un muricciuolo. La parte superiore dello spazio A che riceve i mattoni da cuocersi è a vôlto. Il focolare B è separato dallo spazio A col mezzo del muro verticale *aa* formato di mattoni commessi insieme in tal maniera che vi rimangano spazii vuoti, pei quali la fiamma possa passare nel corpo del forno. Questa disposizione serve a far sì che la fiamma non corra solo per la parte di mezzo del forno, ma dividendosi pei molti vani regolarmente invada tutta la carica; *e* è una porta a saracinesca, la quale si può con facilità sollevare od abbassare, unita quale è ad una catena, che passa sulle pulegge *nn*, e si unisce col suo estremo ad un

contrappeso *c*. S'innalza l'accennata porta quando si carica il focolare, la cui graticola, come scorgesi, sta inclinata verso il corpo del forno, il che giova a meglio dirigere la fiamma contro il muro *aa*. Il suolo è, come si scorge nella figura, *vuoto*, formato cioè di due muri paralleli, distanti alquanto l'uno dall'altro. Eguali spazii vuoti sono praticati nelle parti più basse del forno, il quale in tal maniera si conserva secco, condizione questa indispensabile per un utile impiego del combustibile. Giova pure che le pareti siano spesse piuttosto che no, perchè il calore non ne venga facilmente disperso. Il forno è reso più stabile mercè un'armatura di ferro di cui esso si munisce. Non si può evitare che, come nelle fornaci comuni che abbiamo descritte al § 1614, il calore si trovi più intenso presso il focolare che nel corpo del forno, ed a più forte ragione verso il cammino di uscita D. Da ciò può seguire che i mattoni collocati presso la graticola vengano a soffrire guasto per la troppo alta temperatura a cui essi soggiacciono. Per evitare questo inconveniente usasi riempire la parte del forno che riceve direttamente la fiamma con pietra da calce da cuocersi. La calce (se pure non è idraulica) può resistere alla temperatura che là si produce senza esserne alterata. Un forno di questa costruzione si appropria specialmente all'impiego di combustibili a lunga fiamma, come litantrace, lignite, legno. In un forno di questa foggia si consumano 24 quintali di litantrace per cuocere 6000 mattoni, e con essi la calce necessaria per porli in opera; la cottura dura da 48 a 52 ore.

I mattoni si coprono in alcuni luoghi d'una vernice vetrosa, che si applica tuttavia soltanto su quella superficie dei medesimi che deve andare esposta alle ingiurie atmosferiche, la quale, resa così impermeabile, più non assorbe l'acqua, nè più va soggetta a sfaldamento, come avviene spesso nei mattoni comuni di cottura non troppo inoltrata. La vernice si compone di litargirio con biossido di manganese od ossido di rame, simile perciò alla vernice fusibile di cui si coprono le terraglie comuni. Talvolta si colora in giallo la vernice dei mattoni col mezzo dell'ossido d'antimonio.

§ **1618.** — **Mattoni refrattarii.** — Prendono questo nome i mattoni che sono capaci di resistere ad altissime temperature senza fondersi. Condizione essenziale di una buona fabbricazione di tal sorta di prodotti si è la scelta della terra, la quale deve già essere refrattaria, composta unicamente di silicato d'allumina. Le argille plastiche non

contenenti nè carbonato, nè solfato di calce, nè piriti indecomposte, nè ossido di ferro in proporzione sensibile, si acconciano a tale fabbricazione. Vuolsi in esse omogeneità, e perciò ordinariamente si preparano colla lavatura per separarne le parti più grossolane. Troppo tenace, e soggetta a troppo ristringersi e sformarsi, ha mestieri questa argilla di essere resa magra con addizione di materia non plastica, o *cemento* che dir si voglia. Usasi a tal uopo l'argilla medesima cotta a dovere, e macinata, e ridotta a polvere; talvolta una sabbia silicea pura. L'impiego tuttavia di quest'ultima può non soddisfare alla condizione che una terra riesca refrattaria in circostanze speciali, come ad esempio in forni nei quali essa debba soggiacere all'azione di sostanze alcaline, le quali intaccano la silice più fortemente che nol facciano col silicato d'allumina. Alla sabbia ed al cemento di argilla stato prima fortemente calcinato (*charmotte* dei Francesi) si sostituisce talvolta un carbone difficile a bruciarsi, come ad esempio il coke, la grafite, ecc.

La proporzione di cemento, che si aggiunge all'argilla, può ascendere a 60 — 70 — 75 per 100 della pasta destinata a far mattoni, la quale riesce così ancora bastantemente plastica perchè si possa lavorare e conformare nei modelli, resista quindi all'essiccamento ed alla cottura senza sformarsi, e finalmente possa sopportare elevate temperature e non fondersi.

Diamo qui secondo Brongniart (1) la composizione di alcuni mattoni refrattarii, che si riconobbero per ottimi:

1°	Argilla plastica verde di Vanvres al sud di Parigi .	50
	Sabbia alquanto ferruginosa di Meudon	33
	Cemento, o polvere di mattoni refrattarii, e cassette di forni da porcellana (2)	17
		100
2°	Argilla plastica di Vanvres	66
	Cemento di mattoni refrattarii e cassette	34
		100

(1) Vedi op. cit. *Art céramique*, vol. I.
(2) Vedi Porcellane e Maioliche.

3° Argilla plastica di Borgogna presso Epernay, lavata	50
Frantumi di mattoni d'un forno demolito, ridotti a cemento	50
	100

A riconoscere la buona qualità dei mattoni refrattarii giova procedere sperimentalmente, esponendoli a fuoco violento, quello, ad esempio, di un focolare da porcellana. È mestieri che i mattoni sui quali si vuole portar giudizio non soggiacciano all'azione diretta della fiamma del focolare, la quale trascina seco potassa che altererebbe la miglior pasta refrattaria; perciò si dispongono i mattoni gli uni sugli altri, ed in due serie, delle quali una riceva la fiamma, l'altra ne venga protetta, e tuttavia provi l'elevato calore del focolare. Si osserverà come si comportino i mattoni di questa serie, se cioè si rammolliscano, o resistano al calore senza sformarsi od agglutinarsi.

I mattoni refrattarii che si destinano alla costruzione di forni cilindrici (come forni alla *Wilkinson* o *Cubillots*) si conformano in modo che, collocati gli uni accosto agli altri, e combaciandosi pei loro lati, compiano la curva voluta. Così gl'interstizii e le commessure riescono meno rilevanti. Cuocionsi i mattoni refrattarii in fornaci, le quali per lo più non hanno l'ampiezza di quelle che servono alla cottura dei mattoni comuni, e la cui forma è quella di una camera chiusa superiormente da un vôlto; ad uno dei lati, ed in basso, trovansi i focolari (in vario numero) secondo l'ampiezza della fornace: alla parete opposta sta il cammino, il quale prende nascimento a poca distanza dal suolo. Il vôlto è munito di spiragli che si possono chiudere od aprire a volontà, affinchè, se torni necessario, si possa dirigere il calore verso la parte superiore della carica. I mattoni refrattarii debbono in generale venire scaldati fortemente nella cottura, specialmente se destinati alla costruzione di forni fusorii o simili, essendo opportuno che essi prendano nella cottura quello stringimento, o poco meno, che cagionerà in essi il violento riscaldamento a cui dovranno andar soggetti.

§ **1618** *bis*. — **Crogiuoli refrattarii.** — Alla fabbricazione descritta si assimila quella dei crogiuoli refrattarii ad uso dei metallieri e dei chimici, e quella delle storte o dei cilindri, dei quali fanno uso i fabbricanti di gas illuminante. Rinomati sono i crogiuoli di Almerode o

di Hesse, siccome quelli che ad elevatissime temperature non si guastano. Si compongono di parti eguali di argilla refrattaria e di sabbia grossa quarzosa. Non resistono questi crogiuoli nè agli alcali nè all'ossido di piombo.

Rinomati pure sono, e di un uso generale presso i metallieri, i crogiuoli di Passau in Baviera, i quali si fabbricano con una mescolanza di 1 parte di argilla plastica e 2 o 3 parti di grafite ridotta in polvere e setacciata (1). Il pregio di questi crogiuoli consiste nel loro resistere ad alte temperature senza fondersi; nel reggere pur anche a correnti d'aria nei focolari, giacchè la grafite arde con grandissima difficoltà; e nell'avere superficie liscia, colla quale i metalli fusi non contraggono aderenza.

La composizione delle paste onde si compongono i più rinomati crogiuoli refrattarii venne studiata coll'analisi da Berthier. Ecco i risultamenti di tali ricerche ridotte in un quadro:

	Silice	Allumina	Sesquiossido di ferro	Magnesia
Crogiuoli di Gross-Almerode	71	25	4	—
Crogiuoli di Beaufays (Parigi)	65	34	1	—
Crogiuoli di Saveignies presso Beauvais	72	19	4	—
Crogiuolo inglese per fondere l'acciaio	71	23	4	—
Crogiuolo di St.-Étienne . .	65	25	7	—
Forno da vetro presso Nemours	67	32	1	—
Forno da vetro di Boemia .	68	29	2	tracce

Le paste suindicate rappresentano l'argilla già manufatta, coll'addizione del cemento.

I crogiuoli spesso o solo debolmente si cuociono, ovvero si seccano fortemente, siccome si usa a Passau pei crogiuoli di argilla e grafite.

(1) La grafite di Passau si compone di

Carbonio	34
Silice	41
Allumina	15
Sesquiossido di ferro	8
Magnesia ed acqua	2
	100 (Berthier).

Composizione delle argille pure che più sono rinomate come refrattarie (1).

ARGILLE SECCATE A +100°	Argille di Gross-Almerode		Beaufays	Brierleyhill presso Stourbridge		Schierdorf presso Passau
	BERTHIER	SALVETAT	BERTHIER	BERTHIER	SALVETAT	SALVETAT
Acqua igrometrica	—	0,45	—	—	—	0,50
Acqua combinata	15,2	14,00	19,0	10,5	17,54	16,50
Silice	46,5	47,50	52,0	65,7	45,28	45,79
Allumina	34,9	34,57	27,0	20,7	28,77	28,10
Sesquiossido di ferro	3,0	1,24	2,0	4,0	7,72	6,55
Calce	—	0,50	—	—	0,47	2,00
Magnesia	—	1,00	—	—	—	—
Alcali	—	tracce	—	—	—	—

(1) Nel Piemonte s'incontrano parecchie argille o silicati di allumina che sono bastantemente refrattarie per prestarsi alla fabbricazione di mattoni per forni metallurgici, crogiuoli ad uso dei Chimici, ecc. Coteste terre trovansi specialmente a Castellamonte nel Canavese. I crogiuoli di terra di cui ci serviamo nei nostri laboratorii provengono per lo più da fabbriche di quella regione. È da dolersi che finora abbia presieduto alla fabbricazione di questi prodotti piuttosto la pratica che la conoscenza della composizione delle argille. Avemmo talvolta crogiuoli cosiffattamente resistenti all'azione dei fondenti, che non potea desiderarsi di meglio. Di queste medesime argille si fabbricano buoni mattoni refrattarii pei forni delle ferriere della valle d'Aosta. I primi che si tentarono, impiegati nella costruzione dei forni a *Pudler*, non ressero alla prova: si adoperò allora un miscuglio di argilla e quarzo ridotto in polvere, e si ottennero buoni risultamenti.

Le argille di Castellamonte sono di colore leggermente giallo quando sono cotte; non fanno sensibile effervescenza cogli acidi.

Ciò che dicemmo della fabbricazione dei mattoni e dei crogiuoli refrattarii, dobbiam dirlo dei crogiuoli e dei forni ad uso delle vetraie; delle storte delle quali si servono i fabbricanti di fosforo; dei cilindri o storte che si adoprano in alcune officine metallurgiche, come, ad esempio, nelle officine a zinco; dei cilindri che servono alla preparazione del gas illuminante, nella quale già da molti anni si sostituirono i cilindri di terra cotta a quelli di ferraccio, generalmente impiegati a tal uso. Colle argille refrattarie si fabbricano pure fornelli portatili ad uso domestico, od anche dei Chimici. Questi si formano ora di un solo pezzo, ora di parecchi che gli uni agli altri si sovrappongono; essi debbono essere capaci di resistere a calore talvolta assai intenso, senza fondersi e senza fessurarsi. L'argilla comune può servire a tale fabbricazione, purchè non contenente nè calce nè piriti di ferro.

§ **1619.** — **Mattoni leggeri.** — Merita qui menzione una sorta di mattoni che per la loro leggerezza (effetto di porosità) sono capaci di galleggiare sull'acqua. Egli pare che la conoscenza di mattoni cosiffatti sia antichissima, siccome si argomenterebbe da quanto ne lasciarono scritto Plinio, Vitruvio e Strabone. G. Fabroni ha, ora fa un secolo incirca, proposto di fabbricare mattoni leggeri, coi quali s'imitassero quelli degli antichi Romani. La terra colla quale egli fabbricava di tali prodotti conteneva

Silice	65
Magnesia	17
Allumina	14
Calce	4
	100

Mattoni preparati con questa terra nuotavano sull'acqua, e non si potevano in essa sommergere che temporariamente, poichè, lasciati a sè, nuovamente venivano a galla. Erano tali mattoni dotati di poca conducibilità, e potevano ottimamente cementarsi col mezzo di malta, ecc. Prodotti analoghi agli accennati si ottennero da Faujas, da De-Nantes e da Fournet in Francia. Il pregio de' mattoni così preparati sta precipuamente nella loro leggerezza, per la quale essi si acconciano ottimamente alla fabbricazione di vôlti, trammezzi, ecc. La loro poca conducibilità pel calore fa che essi possono con buon successo impiegarsi nella costruzione delle canne dei camini, ad

evitare il pericolo che da questi si comunichi il calore a corpi vicini. A produrre di cosiffatti mattoni servono le argille contenenti silice grandemente divisa e leggera. La terra colla quale preparò Fournet i suoi mattoni galleggianti, conteneva 87 % di silice, 3 di allumina e sesquiossido di ferro, 10 tra acqua, acido carbonico e materia organica. Presso a Berlino trovasi una terra silicea alluminosa, la quale bene assai si presta alla fabbricazione di mattoni leggeri. Osservazioni microscopiche di Ehrenberg fecero conoscere che questa terra, come altre già precedentemente conosciute ed atte al medesimo lavoro, è costituita da una infinità di piccolissimi crustacei infusorii, dotati di scorza silicea. Mattoni formati con questa terra, riescono più leggeri dell'acqua; colla cottura acquistano grande durezza. Impastata di per sè sola, rammollita con acqua, essa si presta alla fabbricazione di mattoni, la cui densità è di $^1/_4$ incirca quella dell'acqua. A renderla più facile ad impastarsi giova mescolarla con 20 % di argilla; i mattoni sono ancora più leggeri che l'acqua, di cui la densità è doppia della loro. Il signor Ehrenberg trovò che essi resistono ad alte temperature senza fondersi. La terra di cui si era valso Fabroni per preparare i suoi mattoni refrattarii è quella che i mineralogi indicano col nome di *farina fossile* (*Berg-mehl*) e proveniva da Santa Fiora.

§ 1620. — **Terraglie comuni.** — La fabbricazione delle terraglie comuni destinate a raccogliere, conservare, trasportare liquidi, a cuocere alimenti, ecc., è arte antichissima, ed a cui certamente ricorse l'uomo assai prima che pensasse a servirsi per l'uso medesimo vuoi di terraglie più ricercate come le porcellane, le maioliche, vuoi dei metalli diversi che al presente, in parecchie occasioni, ad esse terraglie si sostituiscono. Quindi vasi di maniere diverse ed inservienti ad usi svariati si rinvennero nei monumenti sepolcrali di remotissimi tempi, e nei ruderi delle antiche città. Le terraglie comuni segnano, per dir così, il passaggio degli uomini primitivi sulla superficie della terra, e la loro dimora sovr'essa.

Le terre comuni vennero dagli antichi adoperate a preparare vasi lacrimali da porsi nei sepolcri od urne, nelle quali conservavansi le ceneri dei trapassati; od anfore che servivano a conservare il vino, gli olii, ecc. Di questi vasi la materia era l'argilla comune contenente carbonato di calce, e più o meno colorata da ossido di ferro, a cui si univa un *cemento* siliceo (sabbia). Fra le terraglie comuni si deb-

bono pure annoverare i vasi così detti *etruschi*, i quali per la finezza della pasta, la sua omogeneità e la sua durezza si distinguono facilmente, come pure per la loro forma più elegante e ricercata. La materia di cui sono formate coteste terraglie è così omogenea, che è naturale il supporre che sia stata preparata colla levigazione. Il colore di queste terre varia dal rosso sporco al nero, al rosso vivace del cinabro. Talvolta cosiffatti vasi sono ricoperti esternamente d'una incrostazione di colore diverso da quello della materia che loro servì di fondamento. Alcuni dei vasi di questa maniera portano sulla loro esterna faccia adornamenti e disegni non privi di bellezza, ma lontani assai dalla vera pittura, non presentando per lo più che i profili degli oggetti che essi figurano. La composizione delle terre impiegate dagli Etruschi risulta:

Silice	da 60 a 69
Allumina	da 12 a 16
Ossidi di ferro e manganese . .	da 7 a 8
Calce	da 2 a 4
Magnesia	da 2 a 3

Il colore nero di alcuni di tali vasi è prodotto da particelle carbonose che sopra vi si fecero deporre durante la cottura, col rendere imperfetta la combustione nella fornace. I vasi di colore rosso vivo contengono una proporzione di sesquiossido di ferro che ascende fino a $12\,^1/_2\,^0/_0$. Nell'incrostazione, di cui alcuni di essi vasi sono adornati esternamente, si rinvenne una specie di vetrina composta di

Silice	64
Sesquiossido di ferro	11
Soda	20

Munivansi pure internamente di vetrina i vasi destinati a contener liquidi; essa si formava d'una specie di vetro assai ricco di sesquiossido di ferro, e resistente all'acqua, agli acidi, alle soluzioni alcaline. Ferro e manganese erano le materie coloranti impiegate a tingere in nero la vernice ed adornare i vasi di disegni neri.

§ **1621**. — La fabbricazione delle stoviglie ordinarie di terra è grandemente estesa presso tutti i popoli. Essa soddisfa ai bisogni della società quando le somministra vasi ed arnesi domestici, i quali abbiano prezzo discreto quanto più si può, che perciò siano accessibili ai

meno facoltosi, quando inoltre, se trattisi di vasi destinati a cuocere alimenti, o conservar liquidi ad uso di bevanda, si possano scaldare senza rompersi, e non sieno porosi, così che i liquidi non li imbevano (il che pei vasi da cucina sarebbe di grande inconveniente), e salubre riesca il loro uso, il che vale specialmente pei recipienti nei quali si deve conservare qualche liquido o naturalmente acido od acidificabile (vino, aceto, birra, ecc.).

La forma delle terraglie comuni è per lo più semplice assai, e tale dev'essere, giacchè le terre che s'impiegano nella loro fabbricazione sono sempre tra le comuni (vedi *Argilla dei vasai*, § 643), e non si prestano a lavori di filetti o rilievi, ai quali solo si possono acconciare paste ceramiche più ricercate. La quale semplicità di forme è d'altronde necessaria perchè il prezzo degli oggetti fabbricati riesca moderato; il che non toglie che una certa regolarità e nitidezza si dia ai contorni ed alle superficie. La non troppa finezza della materia è ostacolo a che tali terraglie riescano sottili e leggere. Perciò esse sono pure facili a rompersi per riscaldamento quando non vi si contenga un liquido che impedisca che molto se ne elevi la temperatura. D'altronde le terre che si adoprano nella fabbricazione della terraglia comune non resistono a temperature molto elevate, e perciò debbono cuocersi a fuoco moderato. Rendonsi impermeabili, le terraglie di cui discorriamo, coll'applicarvi sopra, e fissarvela per mezzo del fuoco, una vernice vetrificabile, la quale si unisce alla materia terrosa sottoposta, e vi si fa permanentemente aderente. Per lo più la vernice è trasparente, così che il colore della terra sottoposta si mostra attraverso ad essa: alcune volte è opaca, ed allora è simile ad uno smalto nero o bianco o d'altro colore: essa è ordinariamente un vetro piombifero, facile perciò a fondersi, che si colora talvolta col sesquiossido di ferro, tal altra con ossido di rame, ecc. Abbiamo detto essere le terraglie comuni fatte con argille di qualità non molto ricercata; da ciò deriva che molti sono i luoghi nei quali si stabiliscono fabbriche di questi prodotti, purchè vi si trovino terre che si appropriino all'uso, ed il combustibile vi sia a buon mercato; aggiungiamo altresì la vicinanza di centri di consumazione.

§ **1622.** — Le terre destinate a far terraglie comuni si sottopongono ad operazioni meccaniche, colle quali esse acquistano quell'omogeneità che si richiede perchè si possano convenientemente lavorare, e riescano

di buona qualità dopo la cottura. Da queste operazioni, più o meno accuratamente eseguite, dipende in gran parte la buona riuscita della fabbricazione. Si comprende che tali preparazioni vogliono eseguirsi coi metodi più economici. Usasi porre le terre da stoviglie in macerazione nell'acqua e lasciarvele per un certo tempo. Vedremo che un simile procedimento è seguito per le terraglie più fine (porcellane). La macerazione distrugge le materie organiche, ed inoltre rammollisce la terra, e la dispone alla divisione ed all'impastamento in massa omogenea. A separare dalla terra le parti più grosse che osterebbero all'omogeneità, usasi spesso procedere per levigazione, diluendo la terra con acqua entro tini o vasche, abbandonando il liquido torbido al riposo, e quindi facendolo passare in altro serbatoio, in cui col riposo abbandoni le materie sospese, che unite in sedimento somministrano la pasta delle stoviglie: la quale tuttavia vuol essere impastata perchè riesca omogenea, ed incorporata, se è d'uopo, con un *cemento* che la renda meno grassa, quando essa ecceda da questo lato. Per oggetti di minor conto si prescinde spesso da questa operazione, a cui si sostituisce un impastamento fatto colle mani, durante il quale si separano i corpi stranieri che s'incontrano; ovvero si conforma la pasta a pani, i quali poi si tagliano in sottilissimi strati con una lama tagliente, operazione questa che mette a nudo i corpi stranieri, che si possono togliere a misura che si presentano, ovvero si dividono colla lama.

§ 1623. — La pasta convenientemente preparata, e soda quanto è necessario perchè possa conformarsi dall'operaio, si lavora vuoi alla mano, vuoi sopra un tornio. Alla mano si fanno quegli oggetti che non hanno una linea media od asse intorno a cui debbano conformarsi simmetricamente. I vasi cilindrici, conici, i piatti, ecc., tutti si lavorano sul tornio. Questo strumento è semplicissimo, ed è rappresentato dalla figura 429. Esso consta di un asse verticale che passa superiormente in D attraverso ad una tavola, dove è ricevuto da un canale,

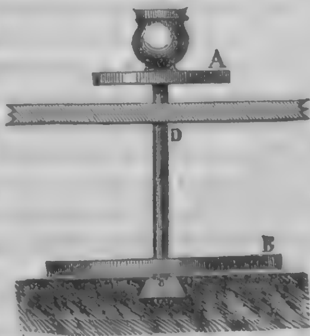


Fig. 429

in cui esso può liberamente girare: l'estremo inferiore di questo asse è ricevuto in un cuscinetto fisso nel suolo. Poco sopra questo punto d'appoggio trovasi un ampio disco orizzontale B, ed all'estremo superiore un altro A. Quest'ultimo serve di tavola girante su cui l'operaio lavora la pasta, l'altro B è destinato ad imprimere al tornio un movimento di rotazione intorno al suo asse. Perciò l'operaio, seduto su d'un banco rimpetto alla tavola, appoggia un piede sopra di questo disco, e con esso gl'imprime di quando in quando una spinta orizzontale nel verso della tangente alla sua periferia; così il fa rotare, e con esso l'asse ed il disco superiore: ora, poichè il disco inferiore è assai largo e pesante, e mobile sul cuscinetto, così una spinta alquanto forte il fa rotare per un certo tempo senza che sia necessario rinnovar la fatica, d'altronde non grave, d'imprimergli movimento. La pasta da conformarsi in vaso circolare si pone in forma di una sfera sulla parte centrale del disco superiore, poi, mentre si fa girare il tornio, s'incava col comprimerlo dall'alto in basso colle dita della mano tenuta verticalmente, mentre col pollice che sta fuori del vaso si comprime la pasta dall'esterno all'interno: così la pasta si alza verticalmente, e si assottiglia prendendo la forma che l'operaio può variare a suo talento. Le parti dei vasi che non possono farsi al tornio si modellano alla mano: così sono i manici dei vasi, delle tazze, ecc. Lo strumento che abbiam descritto è il medesimo che si adopera per le porcellane, per le maioliche, ecc. Benchè rudimentale, esso è tuttavia ottimo pel suo uso, giacchè l'operaio che lavora colle mani sul disco superiore può col piede accelerare o ritardare il movimento, o sospenderlo anche ad un tratto: il che meglio si eseguisce che se il movimento venisse comunicato con un meccanismo, o da un altro operaio col mezzo di trasmissione di movimento.

Sul tornio si possono lavorare anche oggetti di grandi dimensioni; per regolarizzarne le forme si adoprano le così dette *sagome*, le quali rappresentano la linea generatrice delle superficie curve che si vogliono ottenere. Vi sono tuttavia oggetti di gran mole, pei quali il lavoro dei torni riescirebbe inapplicabile: tali sono, ad esempio, gli orci (*jarres* dei Francesi), nei quali si conservano l'olio, il vino, e dei quali spesso si fa uso per fare il bucato, ecc. Per fare questi oggetti l'operaio dispone di un sostegno, su cui egli comincia a collocare una massa di terra, a cui egli dà la forma di un fondo: poi sull'orlo di

questo egli applica e vi fa aderente una massa di terra conformata a cilindro detta *lucignolo* (dai Francesi *colombin*), la quale si appiana alla mano vuoi internamente vuoi esternamente; applicato un primo lucignolo, gli si fa succedere un secondo, e così mano mano finchè si venga all'orlo o bocca, la quale talvolta è tanto alta da richiedere che l'operaio salga su d'un palco per raggiungerla. Quando l'oggetto è terminato lo si lascia seccare per parecchi giorni, talvolta anche più d'un mese prima di portarlo al forno.

§ 1624. — Le terraglie che sono destinate a contenere liquidi, e vogliono perciò essere impermeabili, si muniscono di vernice o vetrina (*glasure* dei Francesi). Essa è un vetro che si compone di silicato d'allumina e di piombo, a cui l'ossido di piombo dà un grado di fusibilità superiore a quello della terra su cui si applica. È necessario che la vetrina si applichi regolarmente, aderisca e s'incorpori per fusione alla superficie del vaso; fondendosi ne turi i pori, senza essere assorbita. La qual cosa si conseguisce non tanto modificando la composizione della vernice, quanto moderando la temperatura della cottura.

L'applicazione della vernice si fa in più modi. Talvolta, ma raramente, le stoviglie seccate all'aria si sottopongono ad una prima cottura, poi s'immergono in una poltiglia formata dalla materia destinata a formar vernice, che si tiene continuamente agitata, perchè gl'ingredienti che vi stanno sospesi non precipitino in fondo. L'oggetto già cotto e poroso, non appena è introdotto nel liquido, si copre di uno strato uniforme delle molecole sospese, le quali vi si fanno aderenti, e per una seconda cottura quindi si vetrificano. Più spesso, e più economicamente, si coprono le terraglie comuni di vetrina coll'applicarne la materia incorporata con acqua in forma di pasta assai densa, che si frega sulla superficie del vaso che si vuol coprire: talvolta il vaso, solo seccato all'aria, s'immerge in un liquido che tiene in sospensione argilla finissima di cui esso si copre, e sulla quale, ancora umida, s'isperge vuoi litargirio vuoi solfuro di piombo (1) ridotti a polviscolo. Quanto alla proporzione del piombo all'argilla, raramente i terraglieri tengono una norma precisa. Per lo più la mescolanza si fa con 2 parti

(1) Quest'ultimo metodo è assai pernicioso agli operai, i quali respirano aria carica di particelle di materie piombifere.

d'argilla e 3 (1) di litargirio o di solfuro di piombo, talvolta anche di solfato di piombo. Il solfuro (chiamato dai terraglieri *alquifoux*) per la calcinazione, ed in presenza del silicato d'allumina, si converte in litargirio che si vetrifica, mentre il solfo si disperde sotto forma di acido solforoso. Non è raro che per alcuni oggetti si aggiunga alla materia della vernice qualche ossido metallico che la colori in modo speciale: così essa si tinge in azzurro dall'ossido di cobalto, in verde dall'ossido di rame; con solfuro d'antimonio (che passa ad ossido) si colora in giallo, coll'ossido di ferro in rosso, con ossido di manganese in bruno od in nero.

È indispensabile che la cottura si conduca per guisa che la combinazione dell'ossido di piombo col silicato d'allumina si faccia intima quanto è possibile; senza di ciò la vetrina riesce tenera, facile a rigarsi e fendersi, e quel che più monta, riesce troppo proclive ad alterarsi per l'azione degli acidi. Alla vetrina di piombo alcuni fabbricanti di terraglie hanno sostituito un miscuglio di

Borato di soda	100	parti
Feldspato	50	»
Argilla	50	»

In Baviera si fabbricano ottime terraglie comuni, le quali ricevono per vetrina le scorie o loppe di *alti-forni*. Gli acidi non la alterano: essa si prepara triturando finamente la scoria, poi inspergendone gli oggetti di terra già coperti di strato d'argilla umida. L'uso di tale materia, difficile a fondersi, non si appropria che a quelle terraglie che si fabbricano con terre capaci di resistere ad alte temperature.

La cottura delle terraglie comuni si eseguisce in forni nei quali non si produce una temperatura molto elevata, che non è necessaria, e tornerebbe perniciosa nel più dei casi. Il forno che abbiamo descritto (§ 1617) siccome acconcio alla cottura dei mattoni, può benissimo servire a cuocere le terraglie delle quali discorriamo. Gli oggetti vi s'introducono per l'apertura che trovasi sotto il cammino. I vasi si caricano entro il forno gli uni accanto agli altri, spesso gli uni entro gli altri senza chiuderli in cassette, come vedremo praticarsi per le porcellane. Essi ricevono direttamente il

(1) Talvolta 3 o 4 di argilla e 7 di litargirio.

calore dalla fiamma. Quando in una medesima officina si fabbricano oggetti di volumi diversi, e coperti di vetrine di vario punto di fusione, giova nel caricare il forno il collocare gli oggetti maggiori e coperti di vetrina meno fusibile sulla parte del suolo che è più vicina al focolare, mentre gli oggetti minori, e di vernice più facile a fondersi si pongono verso il cammino. Il collocamento degli oggetti dev' essere fatto in modo che questi si tocchino quanto meno è possibile, perchè non aderiscano gli uni agli altri per la vetrina che si fonde. Adopransi per lo più per combustibile il legno e la torba. Per lo più la cottura riesce compiuta in 10 o 12 ore di fuoco. Talvolta la cottura delle terraglie comuni si unisce a quella di altre terraglie più resistenti al fuoco, come grès, maioliche, ecc., nel qual caso le prime si pongono in quella parte del forno che riesce meno riscaldata.

Diamo ancora il disegno di un forno destinato esso pure alla cottura delle terraglie ordinarie, e che è d'uso frequente nel nostro paese (fig. 430 e 431).

La figura 431 mostra lo spaccato verticale del forno, la figura 430 il taglio orizzontale, a livello della linea AB della figura precedente; *ee* sono le graticole sulle quali si brucia il combustibile quando esso sia litantrace, o lignite, o torba; quando si adoperi il legno, si può prescindere dalle graticole. Il pavimento del forno *aa* è tutto traforato da aper-

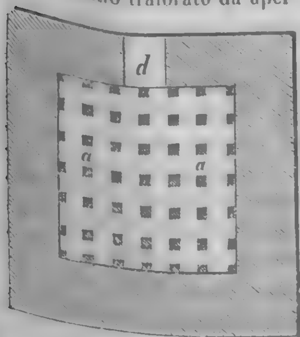


Fig. 430

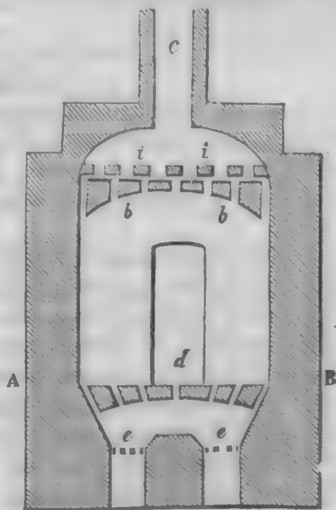


Fig. 431

ture quadrilatere, per le quali la fiamma penetra entro il forno ad involgere e cuocere le terraglie che vi stanno disposte; *d* è la porta di caricamento che durante la cottura sta chiusa con muratura. Il vôlto *b b* è munito esso pure di aperture per le quali i prodotti della combustione escono dal forno e vanno a disperdersi pel camino *c*. Le aperture *i i* servono ad osservare come proceda la distribuzione della fiamma. Quando scorgesi che da qualche parte essa esce troppo violenta e scarseggia in altri luoghi, si chiudono quelle aperture per le quali più forte è la sua uscita. Le aperture *i i* si tengono sempre chiuse con mattoni mobili durante la cottura, e solo si rimuovono quando vuolsi riconoscere l'andamento dell'operazione. È mestieri che gli oggetti da cuocere siano disposti nell'interno del forno in modo da lasciar libero il passaggio alla fiamma, ed insieme da sentirne l'azione uniforme in tutto il loro ambito.

§ **1625**. — Alla fabbricazione delle terraglie comuni si assimila quella dei vasi da fiori, dei quali si fa grande uso nei giardini ed orti botanici, e che, per la speciale predilezione di cui son fatti segno al presente i fiori come oggetto di adornamento domestico, presero in certo modo un luogo tra i mobili delle nostre abitazioni. La loro forma è di cono tronco colla base maggiore rivolta in alto ed aperta, colla minore che serve di fondo chiusa, e portante solo nel mezzo un foro più o meno ampio, per cui si dà scolo all'acqua e si agevola la circolazione dell'aria nella massa di terra in cui vegeta la pianta.

La materia di cui si fanno i vasi da fiori è un'argilla figulina o plastica, omogenea per quanto si può, a cui si aggiunge per renderla meno grassa una metà del suo volume di sabbia quarzosa. La pasta si lavora al tornio: si fanno a mano o con uno stampo quegli accessorii che talvolta vi si aggiungono per adornamento, come (nei vasi di maggior mole e più costosi) teste di leone, corone di fiori in rilievo, ecc. Per quei vasi che sono quadrati o rettangolari, imitanti, ad esempio, cassette o canestri, si adoprano stampi in incavo, nei quali si modellano. È necessario che la terra di cui si compongono i vasi sia omogenea, e la cottura le dia una sufficiente consistenza affinchè non si sfaldi e non si sfiorisca col lungo uso. Per lo più non si verniciano i vasi di cui discorriamo; giova infatti al prosperare delle piante che le pareti del vaso siano porose e permeabili all'acqua ed all'aria. Per quei vasi tuttavia che servono a tener piante sui balconi e simili, si copre di vernice la metà superiore della loro superficie esterna.

§ **1626.** — Si assimilano pure alle comuni terraglie i vasi porosi permeabili che diconsi *idrocerami* (*hydrocérames* dei Francesi. Vasi rinfrescatori, *kühlkrüge* dei Tedeschi). Questi vasi sono destinati a rinfrescare l'acqua da usarsi per bevanda, ed il loro uso è specialmente conosciuto nei paesi di climi caldissimi, come il Sud America, le Indie Orientali, la Spagna, ecc. Gli Spagnuoli li chiamano *alcarrazas* o *bucaros*. Cotesti vasi, che hanno per lo più la forma di bottiglie a fiaschi, riempiuti d'acqua, mostrano immediatamente la loro esterna superficie umida per liquido che vi trapela; se trovinsi in tal condizione esposti ad una corrente d'aria che rapidamente si rinnovi, e specialmente se asciutta, si farà alla loro superficie una pronta evaporazione, la quale trarrà seco un assorbimento di calore, e raffreddamento dell'acqua interna. Tale è l'uso a cui servono i vasi menzionati nei paesi torridi, nei quali l'acqua riuscirebbe ingrata come bevanda quando avesse la temperatura dell'ambiente.

Si fabbricano i vasi di questa natura con terre argillose, alle quali si aggiunge una certa quantità di sabbia, che loro dà porosità, la quale si conserva mercè una cottura non molto innoltrata: s'accresce la porosità mescolando all'argilla vuoi corpi che durante la cottura si consumino e lascino vani, come polvere di carbone, segatura di legno; vuoi sale marino, il quale, dopo la cottura del vaso, si esporta colle lavature.

La proporzione di sale marino è di 5 parti per 100 di argilla. In Inghilterra s'imitano (secondo Shaw) gli *alcarrazas* spagnuoli facendo una pasta di

Silice	36	parti
Argilla rossa e marna	56	»
Argilla da mattoni	8	»
	100	

Vi si aggiunge poco sale marino, e si dà una cottura dolce.

In questi ultimi anni si prepararono in Francia vasi imitanti gli *alcarrazas*, talmente porosi tuttavia da poter servire a modo di filtro per l'acqua. Immersi in un vaso contenente acqua torbida, essi si riempiscono di liquido perfettamente limpido, giacchè pei loro pori non passano le materie solide sospese. Cotesti vasi potrebbero altresì servire a rinfrescare l'acqua, se non che pare che il passaggio di

questa per mezzo alle loro pareti si faccia troppo rapidamente. Quanto all'efficacia degli *alcarrazas*, come apparecchi che rinfrescano l'acqua, Brongniart istituì sovr'essi esperimenti appositi, dai quali risulta che il massimo abbassamento di temperatura da lui ottenuto non superò i gradi 5, partendo dalla temperatura iniziale dell'acqua.

§ **1627**. — **Maiolica**. — Si comprendono sotto questo nome terraglie più o meno fine, nelle quali si riuniscono i seguenti caratteri. Frattura terrosa, massa perfettamente opaca, nella quale non si scorge indizio di avvenuta fusione. La vernice è tenera, facile a fondersi, contenente ossido di piombo od acido borico come fondente.

Componenti delle maioliche sono argille di diversa natura insieme mescolate, alle quali si aggiunge spesso quarzo. Le maioliche sono in generale di pasta meglio preparata che quella delle terraglie comuni: esse tuttavia raramente si possono esporre all'azione del fuoco senza che si guastino, vuoi per rottura della massa loro, vuoi pel fendersi o scagliarsi della vernice. Questa in alcune è trasparente, in altre è opaca, e copre la terra, di cui più non si scorge il colore.

La fabbricazione della maiolica è di antica data in Italia. Il nome francese *Faïence*, che si dà a questo genere di terraglie, è corruzione del nome della città di Faenza. Gli Italiani appresero l'arte di fabbricare le maioliche dagli Arabi (1415), i quali erano in essa maestri, come il dimostrano i monumenti ch'essi lasciarono in Ispagna (il palazzo dell'Alhambra ad esempio) (1). Bernardo Palissy imitò poi in

(1) Pare che Luca della Robbia, fiorentino, trovasse da sè il segreto della fabbricazione della maiolica. Di questo celebre artefice scrisse la storia il Vasari. Nato nel 1388, morì nel 1450. Ebbe in vita compagni nelle opere due suoi fratelli, Ottaviano ed Agostino: questi a lui sopravvissero, e coi suoi nipoti Andrea, Luca e Girolamo continuarono l'arte sua. Inventò il Luca della Robbia l'arte di far figure e rilievi con terra smaltata. Impiegava a colorar la vetrina il colore giallo (piombo ed antimonio), l'azzurro opaco, il verde di rame, il violaceo di manganese. La vetrina era un vero smalto stannifero. Gerolamo della Robbia si portò a Parigi nel 1530. Si conoscono di lui quadrelle di terra smaltata, adoperate per far pavimenti. Si fa nel 1500 che a Pesaro si fecero terre verniciate con smalto bianco, su cui si eseguirono pitture lodevoli, e che resero rinomata questa maniera di terraglie, detta *maiolica*. Il procedimento consisteva nel cuocere dapprima la pasta senza vernice (*biscotto*), quindi applicarvi per immersione uno smalto, composto di ossidi di piombo, stagno, sabbia e potassa. Quanto maggiore era la proporzione dell'ossido di stagno, tanto più puro riusciva il bianco del fondo smaltato. Dell'ap-

Francia i lavori del Luca della Robbia, e si acquistò grande rinomanza in questo ramo d'industria (1560). Al presente la fabbricazione delle terraglie che portano il nome di *maioliche* ha presa grandissima estensione; essa somministra oggetti più belli e ricercati che le comuni terraglie, i quali servono a modo di arredi da tavola, e presero per tutto, anche nelle più umili abitazioni, il posto delle stoviglie di legno o di stagno, delle quali facevasi altra volta uso, per dir così, esclusivo. L'Inghilterra primeggia senza dubbio in questa fabbricazione, e gli oggetti che si fabbricano nell'officina che porta il nome di I. Wedgwood, tuttochè di prezzo alquanto elevato, hanno sempre grande favore presso i consumatori.

§ 1628. — **Maiolica comune o Maiolica smaltata.** — Si distingue questo modo di maiolica alla frattura terrosa, senza indizio di fusione; alla porosità della massa, la quale è colorata, affatto opaca, e facile a rigarsi, e fa effervescenza cogli acidi, indizio di non iscomposto carbonato di calce. La vernice che la copre è uno smalto opaco.

plicazione dell'oro sulla maiolica fu inventore Giacomo Lanfranco da Pesaro. Questa città conservò il primato sopra le altre, nelle quali si esercitò la fabbricazione della maiolica dipinta. Rinomata fu pure la città di Gubbio, in cui il pittore Giorgio Andreoli acquistò fama per l'applicazione del rosso rubino. Faenza ebbe nella dipintura sulla porcellana maestri eccellenti, i quali presero ad eseguire con tal arte i capolavori di Raffaello: tra gli altri si rammentano Taddeo Zuccaro e Battista Franco. Le ricerche di Bernardo Palissy in Francia ebbero per fine l'imitare una coppa di terra smaltata: esse hanno la data del 1555 al 1560.

Quadro rappresentante la composizione di parecchie maioliche di fabbricazioni diverse (1).

Nome delle Maioliche	Silice	Allumina	Calce	Magnesia	Sesquioss. di ferro	Acido carb. e perdita
1° Maiolica di Luca della Robbia . . .	49,65	15,50	22,40	0,17	3,70	8,58
2° Maiolica antica di Spagna	46,04	18,45	17,64	0,87	3,04	13,96
3° Maiolica di Valenza (Spagna) moderna .	51,55	20,52	13,64	1,24	2,63	10,42
4° Maiolica di Manasses (presso Valenza) .	54,71	18,80	19,69	tracce	2,20	4,60
5° Maiolica di Delft (Olanda)	49,07	16,19	18,01	0,82	2,82	13,09
6° Maiolica di Persia	48,54	12,05	19,25	0,30	3,14	16,72
7° Maiolica di Rouen	47,96	15,02	20,24	0,44	4,07	12,27
8° Maiolica di Nevers	56,49	19,22	14,96	0,71	2,12	6,50
9° Maiolica di Parigi	61,50	12,99	16,24	0,15	3,01	6,10

(1) Vedi Brongniart, *De l'art céramique*.

Tutte queste paste fanno ancora effervescenza dopo la cottura, quando si cimentano con un acido: tutte sono fusibili ad alta temperatura, e danno smalto ora opaco, ora trasparente, per lo più verde (ossido di ferro), talvolta con tendenza a cristallizzare (1).

§ **1629**. — In generale le paste delle maioliche comuni si fanno mescolando argille e marne in proporzioni tali, che la silice, l'allumina e la calce si trovino approssimativamente come segue:

Maiolica	Bianca	Bruna
Allumina ferruginosa	35	38
Silice	58	57
Carbonato di calce	7	5

La maiolica bruna di Parigi si compone come segue:

Argilla plastica di Arcueil	30
Marna argillosa	32
Marna calcare bianca	10
Marna sabbiosa giallastra	28
	100

La maiolica bianca si compone di

Argilla plastica di Arcueil	8
Marna argillosa verdastra	36
Marna calcare bianca	28
Sabbia impura e marnosa giallastra . . .	28
	100

(1) Alle maioliche, delle quali abbiamo riferta la composizione, assimilò Brongniart la maiolica di Bernardo Palissy colla seguente composizione:

Silice	67,50
Allumina	28,54
Calce	1,52
Magnesia	—
Ferro	2,05
Perdita ed acido CO^2	0,42
	100,00

Osserva lo stesso Brongniart che la composizione della maiolica di Bernardo Palissy è assai diversa da quella delle altre, specialmente per la quasi totale assenza della calce, per l'assenza assoluta della magnesia, e pel grande predominio della silice, dell'allumina. La qual cosa è in armonia colla infusibilità di cui è dotata quella pasta.

Le vernici o vetrine di che si coprono le maioliche comuni delle quali parliamo, sono smalti opachi contenenti silice, allumina, talvolta un fondente alcalino, ed ossidi di stagno e piombo.

Lo smalto bruno è composto approssimativamente di

Minio	da 52 a 53
Manganese	da 7 a 5
Polvere di mattoni fusibili . . .	da 41 a 42

Lo smalto delle maioliche bianche comuni risulta da mescolanza d'ossidi di stagno e piombo, sabbia quarzosa, sale marino e soda.

Gli ossidi di stagno e piombo si preparano in un piccol forno a riverbero, nei quali s'introducono i due ossidi, e vi si calcinano mentre si mescolano, talchè ne riesca un prodotto polveroso, di colore giallastro, che dicesi *calcina* (*calcine* dei Francesi).

La proporzione degli ossidi di stagno e piombo varia secondo le fabbricazioni.

	1	2
Calcina	44 (1)	47 (2)
Minio	2	—
Sabbia	44	47
Sale marino	8	3
Soda d'Alicante	2	3
	100	100

Usasi sabbia alquanto calcare, e perciò fusibile. Se questa non si ha in pronto, adoprasi sabbia silicea con addizione di un fondente. Le proporzioni sono in tal caso le seguenti:

(1) Formata in 100 da

Ossido di stagno	23
Ossido di piombo	77
	100

(2) Formata da

Ossido di stagno	18
Ossido di piombo	82
	100

	1		2
Calcina preparata con	ossido di stagno 23 ossido di piombo 77 100	45	ossido di stagno 18 ossido di piombo 82 100	45
Sabbia quarzosa lavata		45		45
Minio		2		—
Sale marino		5		7
Soda d'Alicante		3		3
		100		100

La massa calcinata, talvolta nerastra per materie organiche non perfettamente distrutte, è ridotta in polvere, poi applicata. La cottura le dona la voluta bianchezza.

Agli smalti della maiolica si dà spesse volte un colore col mezzo di ossidi metallici.

Smalto giallo.

Smalto bianco	91
Giallo di Napoli (ossido d'antimonio)	9
	100

Smalto azzurro.

Smalto bianco	95
Azzurro di cobalto (smaltino)	5
	100

Smalto verde.

Smalto bianco	95
Battiture di rame	5
	100

Smalto verde-chiaro (pistache).

Smalto bianco	94
Protossido di rame	4
Giallo di Napoli	2
	100

Smalto violetto.

Smalto bianco	96
Perossido di manganese	4
	100

§ **1630**. — L'applicazione dello smalto si fa per immersione; gli oggetti cioè, seccati convenientemente, s'immergono in acqua in cui si diluì lo smalto in modo da convertirlo in una liquida poltiglia: gli oggetti assorbono alquanto acqua, ed uno strato della polvere che sta sospesa vi si fa aderente. Questo è il modo d'applicazione che si segue quando vuolsi uno smalto bruno o bianco, ma uniforme. Se poi si volesse, come usasi talvolta nella fabbricazione di alcune stoviglie, coprire la faccia esterna di un oggetto con smalto bruno, l'interno con smalto bianco, si applicherà il primo per immersione, tuffando nell'acqua che lo contiene l'oggetto fino all'orlo, quindi estraendolo. Asciugato lo smalto esterno, si versa con un cucchiaio alquanto dello smalto bianco nell'interno del vaso, a cui s'imprime un movimento di rotazione, perchè il liquido ne bagni rapidamente tutta la superficie, e lo copra di uno strato uniforme; l'eccedente liquido si versa nel recipiente in cui si serba all'uopo. In queste operazioni è inevitabile che riescano irregolarmente smaltati i punti che furono tocchi dalle dita dell'operatore, onde torna indispensabile che quei punti stessi si rimendino, applicandovi col pennello la preparazione dello smalto.

La parte degli oggetti (stoviglie, tazze, ecc.) che deve servire di base, vuol essere privata di smalto dopo l'applicazione e l'essiccamento: ciò si fa fregandola con una spazzetta che ne distacca la polvere ancora poco aderente.

§ **1631**. — La pasta della maiolica si prepara nel modo seguente. I materiali che la compongono sono posti in una cassa rettangolare, o truogolo (*gâchoir* dei Francesi), e bagnati con acqua, quindi diluiti in poltiglia, così che le parti più pesanti possano sedimentarsi. La parte più liquida si travasa e si fa passare attraverso un setaccio stretto, poi è portata in una fossa di grandi dimensioni, dove essa si lascia per più o men lungo tempo esposta alle intemperie: quindi tolta dalla fossa si pone in altri serbatoi, dove essa prende corpo. Dopo ciò, se la pasta non deve tosto adoperarsi, si raccoglie in magazzino in

una cantina, in cui essa per la conservazione si migliora. Prima di adoperare la pasta, è d'uopo *batterla*, operazione che consiste nel farne piccole masse, e gettarle violentemente contro il piano di una tavola: ciò ha per iscopo l'addensare la pasta, e far sì che se ne sprigionino le bolle d'aria che essa per avventura racchiudesse. Questa poi si divide in pezzi di forma rozzamente sferica, e di volume calcolato secondo la dimensione dell'oggetto che si vuol fabbricare, tenendo conto dello stringimento a cui la terra va soggetta per l'essiccamento e la cottura.

La confezione degli oggetti si fa al tornio (§ 1623). La terra bastantemente omogenea e plastica si presta a questo lavoro, col quale riesce possibile dare alle pareti dei vasi una notevole leggerezza. Trattandosi di oggetti di forma circolare e poco alti, come sono i piatti, ecc., si fanno conformando la terra in lastra uniforme e sottile, quindi applicandola esattamente sopra uno stampo in rilievo, su cui essa si adatta, talchè ne riceve e ne conserva fedelmente l'impronta: l'applicazione si favorisce e si facilita coprendo la lastra con una tela umida, o premendola con una spugna inzuppata d'acqua. Egualmente si fanno sopra modelli gli oggetti che non hanno forma circolare. I pezzi lavorati nelle maniere anzidette, si pongono a seccare, disposti in diverse guise secondo la loro figura, sempre tuttavia colla precauzione di collocarli in modo che la loro forma non venga alterata. Dopo l'essiccazione, e l'applicazione dello smalto (§ 1630), essi si portano entro la fornace, nella quale si procede alla cottura.

§ 1632. — Il forno che comunemente si adopera per cuocere la maiolica è rappresentato dalla figura 432, la quale ne mostra lo spaccato longitudinale: f è il focolare unico, detto *alandiere*, non munito di graticola, e rappresenta unicamente una fossa rettangolare, nella quale si getta il legno che in questa maniera di forni serve di combustibile. Comunica questo focolare con un ceneraio c che gli sta dietro: f' è continuazione del focolare, e riceve la fiamma di f, la quale penetra nel corpo del forno o laboratorio, passando per le aperture $t\,t$ che sono praticate nel vôlto che serve di pavimento al laboratorio medesimo, e sostiene la carica degli oggetti da cuocersi. Una seconda vôlta chiude in alto lo spazio destinato alla cottura: essa presenta parecchie aperture $t't'$, per le quali i prodotti ultimi della combustione si eliminano, passando nello spazio l'' che sottostà al tetto h, e mentre serve

di cammino, può altresì destinarsi ad operazioni, nelle quali s'impieghi il calore perduto del forno. Le porte $pp'p''$ stanno aperte

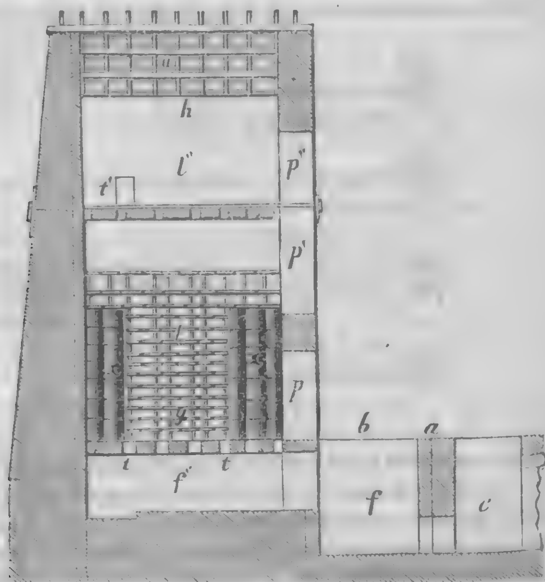


Fig. 432

durante il caricamento del forno, operazione a cui appunto esse sono destinate, poi si chiudono con muratura. Lo spazio pertanto compreso tra le due vôlte, è quello in cui si eseguisce la cottura. Gli oggetti vi s'introducono ora contenuti entro astucchi o scatole di terra grandemente refrattaria, che diconsi *cassette* (*cazettes* dei Francesi), che si dispongono a modo di colonna le une sopra le altre xx: in tali cassette, che servono come di custodie, pongonsi di preferenza quei pezzi che sono più pregiati, gli altri di minor conto si dispongono sopra piani formati con lastre di argilla refrattaria, y, le quali loro servono di sostegno: una tale disposizione è diretta ad evitare il pericolo che gli oggetti aderiscano gli uni agli altri per fusione

dello smalto, la qual cosa avverrebbe se essi si toccassero, o servissero reciprocamente di sostegno. Questa disposizione, che dicesi dai Francesi *échappade*, è rappresentata dalla figura 433: *aa* sono le lastre d'argilla orizzontali sulle quali si collocano gli oggetti da cuo-

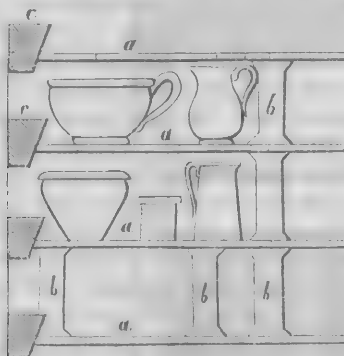


Fig. 433

cersi, e sono appoggiate sopra mattoni *bbcc*, refrattarii essi pure: disposto uno strato di tali lastre, vi si collocano gli oggetti, poi si forma sovr'esso, a distanza conveniente, un altro strato, e così si procede fino a compiuto caricamento. Le lastre più volte nominate hanno gli angoli smuzzati e tagliati a modo di segmento di cerchio, onde dall'accozzamento di quattro di esse risulta un foro circolare; così si stabilisce una comunicazione tra gli spazii sovrapposti contenenti gli oggetti da cuocersi, e si dà passaggio ai prodotti della combustione ed all'aria bruciata.

Nel caricamento si ha cura di collocare i pezzi già smaltati nello spazio inferiore *l* (fig. 432), mentre i pezzi non ancora coperti di smalto, e che debbono soggiacere a temperatura meno elevata, si pongono nella parte superiore, sotto il vôlto per cui hanno uscita i prodotti della combustione. La cottura si divide in due periodi, nel primo dei quali la temperatura è più mite che nel secondo. Nel primo, che dura da 15 a 16 ore, si adopera per combustibile il legno denso di quercia, di betula, e simili, in grossi ceppi; nel secondo, che dura da 12 a 14 ore, è mestieri adoperare legno di facile combustione, e fesso in pezzi sottili. L'andamento della cottura ■

la distribuzione del calore regolare o no, si riconosce osservando sopra il vôlto superiore per quali delle sue aperture la fiamma esca più abbondante.

La cottura della maiolica si eseguisce puranche col litantrace. Il forno deve in tal caso essere munito di graticola.

Servono a far conoscere i progressi della cottura alcuni pezzi (tazze ad esempio) di maiolica smaltata, che si mettono nel forno involti in cassette, le quali si possono estrarre successivamente, ed a tempo opportuno, per essere osservate: in esse si scorge a qual punto sia pervenuta la fusione dello smalto, e se giovi continuare o cessare il fuoco. Dopo 36 ore dacchè la cottura è compiuta, si può procedere allo scaricamento del forno ed all'estrazione degli oggetti. La temperatura che si produce nel forno descritto è di 27° incirca del pirometro di Wedgwood. Il ristringimento degli oggetti per la cottura è da 10 a 15 % del loro volume primitivo.

§ **1633.** — Alla fabbricazione della maiolica che abbiamo descritta finora, si assimila quella delle quadrelle, delle lastre e dei tubi di terra smaltata, che si adoprano nella costruzione dei cammini, delle stufe, dei fornelli da cucina, ed anche, da qualche tempo, dei pavimenti, e che i Francesi chiamano *porcellana da stufe* (*faïance pour poëles*). È un genere di fabbricazione che alcuni anni or sono si conosceva solo in Francia, in Germania, in Isvezia, ecc. Ora essa comincia ad esercitarsi presso di noi, ed i nostri fabbricanti di terraglie e stufe di Castellamonte già producono oggetti ben lavorati in tal maniera, l'impiego dei quali va di giorno in giorno stendendosi. Più durevoli che i prodotti congeneri non smaltati, capaci di conservarsi puliti per lungo tempo, e d'essere all'evenienza del caso mondati colla sola lavatura con acqua, questi prodotti prenderanno ben presto e generalmente il posto di quelli che finora si adoprarono, non muniti di vernice a smalto, i quali dopo non lungo uso si mostravano sucidi, ed esigevano l'applicazione di un colore a colla, o simile, che esso pure non durava gran fatto.

La fabbricazione di questi oggetti non è scevra da difficoltà quando si voglia raggiungere lo scopo di riunire in essi le qualità che vi si debbono naturalmente richiedere. È infatti necessario che le terre destinate a tale impiego resistano a temperature assai elevate, ed a passaggi assai rapidi dal freddo al caldo, e reciprocamente, senza fendersi, o troppo restringersi; che lo smalto inoltre copra bene il co-

lore della terra sottoposta, vi aderisca in modo da non staccarsi, prenda colla cottura una perfetta omogeneità di superficie, poi pel riscaldamento non si fenda o screpoli, e tanto meno si stacchi dalla terra sottoposta. Il giungere a questo risultamento presenta, come si comprende, non lievi difficoltà. Le terre che qui vogliono smaltarsi, non possono assoggettarsi a manipolazioni di preparazioni tanto accurate, come fassi della terra da maiolica, senza che il prezzo degli oggetti fabbricati ascenda di troppo, ed osti al loro smercio. Di più, è cosa assai difficile a conseguirsi che la vernice e la terra sottostante egualmente risentano l'azione del calore, e con egual misura si seguano nello stringimento e nella dilatazione.

Secondo quanto dice il sig. Bronguiart intorno alla fabbricazione delle stufe smaltate presso Parigi, due misture diverse si adoprano, l'una per la faccia interna di questi oggetti, l'altra per la faccia esterna che riceve lo smalto. La prima si compone di

Argilla plastica (di Gentilly)	vol.	540
Cemento (argilla calcinata)	»	225
Sabbia (di Belleville)	»	120
	Vol.	885

la seconda si compone di

Argilla plastica (di Gentilly)	vol.	540
Sabbia (di Belleville)	»	278
	Vol.	818

In questa seconda pasta non v'ha cemento, ed in suo luogo s'è accresciuta la proporzione della sabbia.

La prima pasta serve a fare la massa maggiore delle pareti delle stufe, la seconda si applica sulla faccia esterna dei pezzi già lavorati, serve a correggerne i difetti, e riceve poi lo smalto, col quale si unisce in falda liscia, uniforme. Non è questa pasta esente dal fessurarsi pel riscaldamento.

Pichenot (1) compone la sua pasta per stufe smaltate nel modo seguente:

(1) Vedi Brongniart, opera citata.

Argilla plastica di Vaugirard o di Gentilly .	25
Marna di Ménilmontant, o creta di Meudon .	25
Sabbia	13
Frantumi di cassette, o pasta di maiolica già calcinata e polverizzata	37
	100

La composizione di questa mistura si rappresenta da

Silice	56,3	55,4
Allumina	26,6	29,2
Calce	14,7	13,2
Ossido di ferro	1,3	0,9

L'addizione del carbonato di calce favorisce l'adesione dello smalto. La pasta così composta, tuttochè non molto plastica, può tuttavia modellarsi in lastre di grandi dimensioni, le quali, per la ragguardevole proporzione di sabbia e cemento, non vanno guari soggette a sformarsi nella cottura. Questa mistura si modella entro stampi di gesso, sui quali si pone una lastra della medesima ancor molle, e vi si fa esattamente applicare colla compressione. I pezzi modellati diminuiscono di 55 per 1000.

I forni nei quali si procede alla cottura delle stufe smaltate sono come quelli da maioliche comuni, salve le dimensioni, che debbono essere in relazione col volume degli oggetti da cuocersi, e coll'importanza della fabbricazione.

I pezzi da cuocersi sono collocati nel forno senza custodia: la cottura dura 24 ore.

Le tavole e le quadrelle da stufa, fabbricate nel modo anzidetto, tuttochè riuniscano in sè molti pregi, hanno tuttavia l'inconveniente di non poter reggere a rapido e forte riscaldamento, senza fendersi. Si ovvia a questo male col munire l'interno della stufa, là dove il fuoco deve riuscire più gagliardo, d'una camicia di mattoni, i quali scemino l'intensità del riscaldamento, e ne rendano più graduata la diffusione.

§ **1634**. — La fabbricazione, di cui abbiamo dato questo breve cenno, è di fresco introdotta presso di noi. Due generi di terra smaltata si fabbricano nelle nostre officine (Castellamonte); l'uno è a

smalto semi-trasparente di colore bruno, uniforme o venato, nel qual caso esso imita spesso l'aspetto del legno. Apparentemente questa maniera di vetrina si compone unicamente di terra argillosa mista a litargirio ed ossido di ferro o manganese. L'altro genere, che tuttavia non raggiunse ancora la perfezione desiderabile, è a smalto bianco opaco, in cui ordinariamente si desidera ancora maggiore bianchezza, e che facilmente va soggetto a fessurarsi, tuttochè rimanga aderente alla terra sottoposta. Quest'ultimo difetto pare dipendere dalla natura dell'argilla, a cui forse gioverebbe sovrapporre uno strato sottile di un impasto di argilla, marna e cemento di terra cotta, ridotto in polvere sottilissima e passata al setaccio. Il sig. Barral adotta la seguente composizione:

Argilla plastica di Gentilly	vol.	13
Marna sabbiosa di Ivry	»	15
Cemento di terra cotta	»	12

Le lastre o quadrelle di terra smaltata si adoprano al presente talvolta nella costruzione dei pavimenti; più spesso e con ottimo successo a coprire i fornelli da cucina, i fornelli dei laboratorii dei chimici, ecc. Per quest'ultimo uso giova che lo smalto, oltre a non fondersi pel riscaldamento, valga a resistere all'azione degli acidi che possono per avventura bagnarne la superficie.

§ 1635. — **Maiolica fina od inglese** (1). — Caratteri di questo genere di terraglia sono la pasta bianca, opaca, a tessitura fina, densa, sonora, coperta di vernice piombifera.

Componenti della pasta sono essenzialmente l'argilla plastica ed il quarzo, talvolta con addizione di poca calce.

La vetrina o vernice è un composto vetroso, di composizione che, quantunque variabile, ha tuttavia per componenti più comuni la silice (quarzo o feldspato), la soda, l'acido borico, il minio.

La cottura di queste terraglie è doppia: nella prima gli oggetti prendono la voluta durezza ad una temperatura che ascenda gradatamente da 25° a 100° Wed. Nella seconda si fissa la vernice, e si vetrifica ad una temperatura di 10° a 30° Wed.

La maiolica di questo genere ha molte qualità, che la rendono ge-

(1) I Francesi la chiamano *Terre de pipe* o *Cailloutage*, gl'Inglesi *Earthen Ware*, i Tedeschi *Steingut*.

neralmente apprezzata, e di un uso assai comune. Il suo colore è bianco schietto; può ricevere ornamenti e disegni a colori. La plasticità della pasta, di cui si compone, permette di conformarla nei modi più svariati, e dare agli oggetti la leggerezza ed insieme la voluta solidità. Non debbesi tacere che la terraglia di questa natura non può adoperarsi per cottura di alimenti sul fuoco, e che la vernice che la copre è per lo più tenera in guisa da essere rigata dall'acciaio.

Le terraglie, che si comprendono sotto il nome di maiolica fina, non hanno tutte la medesima composizione. Esse si possono riferire a tre specie, delle quali si possono definire i caratteri come segue:

1° La terra da pipa (*maiolica fina marnata*) si compone di argilla e di silice, con addizione di proporzioni variabili di creta o di una fritta alcalina;

2° La terra inglese (*faïence fine cailloutée* o *cailloutage* dei Francesi, *earthen ware* degli Inglesi). Si compone questa di argilla e di quarzo quanto giova per rendere la pasta bastantemente magra (1);

(1) È questa la composizione delle maioliche fine che si fabbricano in Francia nelle località di Choisy, Cail, Chantilly, Montereau. La pasta è in tutte le officine composta di

Argilla plastica di Montereau . . .	88 — 87
Silice piromaco	22 — 23

La temperatura della cottura dei pezzi a biscotto è alquanto inferiore a quella dei forni inglesi. Le vernici si compongono come segue:

1°	Sabbia quarzosa	28
	Minio	45
	Soda a 70° alcal.	17
	Vetro comune	9
	Borato di soda	1
	Azzurro di cobalto 3/1000.	
2°	Sabbia quarzosa bianca	36
	Minio	45
	Soda a 80° alcal.	17
	Nitro	2
	Azzurro di cobalto da 2 a 3/1000.	
3°	Sabbia quarzosa	18
	Silice	11
	Cristallo	14
	Minio	54
	Potassa	3
	Azzurro di cobalto da 1 a 2/1000.	

3° La maiolica dura o feldspatica (*iron stone* degli Inglesi), che prese pure, quantunque impropriamente, i nomi di *semi-porcellana*, o *porcellana opaca;* in essa all'argilla plastica si aggiunge il caolino; la sua vernice contiene acido borico. — Crediamo opportuno di porre qui in un quadro le composizioni di diverse maioliche, riferibili alle tre specie accennate, le quali perciò serviranno come di tipo a cui raffrontare le terraglie analoghe.

I. specie. — *Maiolica detta terra da pipa.*

Argilla plastica composta di silice	75	85,4
ed allumina	25	
Silice		13,0
Calce		1,6
		100,0

II. specie. — *Terra inglese.*

1°	Argilla plastica di Dreux	87
	Silice	13 (1)
		100
2°	Argilla plastica inglese	83 (2)
	Silice	17
		100

III. specie. — *Maiolica dura o feldspatica.*

1°	Argilla plastica azzurra	40,0 (3)
	Argilla nerastra	13,4
	Caolino di Cornovaglia	26,6
	Silice piromaco	16,6
	Feldspato alterato	3,4
		100,0

(1) Bastenaire.
(2) Oppenheim e St-Amans.
(3) Aikin.

2°	Argilla plastica di terza qualità	43 (1)
	Caolino	14
	Silice	15
	Caolino detto *grauen*	15
	Argilla detta *craking*	5
	Rimasugli di pasta già lavorata al tornio (*tournassures*)	8
		100

3° Maiolica di colore latteo, detta *cream colour* (2).

Argilla plastica	83
Silice	16
Pegmatite alterata	1
	100

4° Altra, per la medesima maiolica.

Argilla plastica	82
Silice	16
Feldspato alterato	2
	100

5° Maiolica detta *queens-ware-cream colour* (3).

Argilla plastica di terza qualità	54
Caolino	16
Argilla detta *craking clay*	6
Silice	16
Residui di pasta lavorata (*tournassures*) .	8
	100

(1) Schaw.

La parola *grauen*, esprime un caolino impuro proveniente dalla scomposizione di una roccia granitica (pegmatite), composto per conseguenza di feldspato grandemente alterato e di quarzo (*colin caillouteux*).

(2) Schaw.

La pegmatile è una roccia composta di feldspato e di quarzo.

(3) Schaw.

6° *Maiolica destinata ad essere impressa* (1).

Argilla plastica di terza qualità	64
Caolino	16
Silice	16
Feldspato alterato	4
	100

7°

Argilla plastica di Montereau (2) e di Bovins	56
Caolino	27
Silice	14
Feldspato alterato	3
	100

8°

Argilla plastica di Devonshire (3) e di Dorsetshire	62
Caolino	16
Silice	19
Feldspato alterato	3
	100

§ 1636. — Le argille ed i caolini debbono essere lavati; la silice piromaca deve essere calcinata; con ciò essa diventa bianca e fragile. È mestieri triturarla in polvere finissima, il che si fa entro molini e sott'acqua (4). Mesconsi quindi questi materiali in una pasta liquida ed omogenea, e di tal consistenza, che non permetta la separazione loro in virtù della loro diversa densità. La pasta così ottenuta si fa ancora passare per un setaccio, poi si asciuga entro casse, nelle quali essa si agita continuamente, mentre si determina l'evaporazione dell'acqua mercè blando e regolare riscaldamento. L'agitazione continua rende ancora più intima la mescolanza delle materie diverse (5).

(1) Aikin.
(2) St-Amans.
(3) St-Amans.
(4) Gli apparecchi di triturazione e lavatura che si adoperano per le paste ceramiche saranno descritti quando parleremo delle porcellane.
(5) Durante la bollizione si forma alla superficie del liquido che si evapora una schiuma, che va togliendosi a misura che si produce.

La pasta vuole essere ancora migliorata col *malassamento (pétrissage)*. Quest'operazione, che non tornerebbe economica quando si volesse eseguire a mano d'uomo, si fa al presente, specialmente in Inghilterra, col mezzo di macchine; ora sottoponendo la pasta a colpi violenti di pestelli mossi da potenti congegni meccanici, e sforzandola dopo che fu battuta ad uscire per istrette aperture praticate nel fondo di un cilindro; ora rimescolandola e smuovendola in una specie di tino verticale, in cui si aggira un agitatore, che porta braccia orizzontali armate di coltelli obliqui. Dopo ciò la pasta si potrebbe immediatamente impiegare. Giova tuttavia il conservarla ancora per qualche mese in una cantina umida.

La pasta così preparata è divisa in piccole masse, che, consegnate all'operaio tornitore, sono da lui lavorate e conformate sul torno: questo è mosso ora dal piede dell'operaio, ora da un aiutante, mercè una larga ruota verticale, su cui si aggira una corda continua, che trasmette il movimento a un rocchetto, di cui è munito l'asse del tornio.

Gli oggetti sono primieramente abbozzati, poi torniti: questa seconda operazione ne rende regolare la superficie; essa si pratica per lo più sopra di un tornio, il cui asse è diretto orizzontalmente, ed è messo in rotazione col mezzo di un pedale. Questo modo di lavoro si applica specialmente agli oggetti profondi, come sono le tazze, le coppe, ecc.

Gli oggetti poco profondi si fanno preparando colla pasta una lastra sottile e fortemente compressa, poi applicandola sopra un modello in gesso, a cui essa si fa aderire col mezzo di blanda compressione, che si esercita o con un pezzo di feltro, o con una spugna umida d'acqua: poi con un *calibro*, ossia con una *sagoma*, a cui si fa percorrere tutto in giro la superficie dell'oggetto, si limita la sua spessezza, e si fa più regolare la superficie. Si terminano gli oggetti così preparati da un operaio, che toglie le bavature che rimasero dopo il lavoro descritto.

Gli ornamenti in rilievo, dei quali si adornano alcuni prodotti di maiolica fina, si fanno entro stampi di terra cotta o di gesso.

La composizione, che si adopera per la vernice di questa maiolica, varia secondo le fabbriche diverse. Essa è tuttavia sempre un vetro, di cui il piombo (minio o carbonato di piombo, od anche litargirio) costituisce la base essenziale, ed a cui si uniscono altre materie capaci di vetrificarsi.

Condizioni di questa vetrina sono l'applicarsi convenientemente sopra la terra già cotta, lo stendervisi regolarmente e vetrificarvisi, senza penetrarne la massa, nè staccarsene, o fendersi; la durezza sua deve essere tale da resistere alla pressione che vi si eserciti sopra col tagliente del coltello. Nelle vernici delle maioliche fine, che si adornano con disegni o pitture in colore porporino o verde di cromo, si introduce come componente il borato di soda.

I materiali diversi, che compongono la vernice (meno il minio), si sottopongono ad una prima cottura, per cui si convertono in fritta; poi si triturano in polvere finissima, si diluiscono nell'acqua in poltiglia omogenea (*barbotine*), che poi si applica sugli oggetti già passati ad una prima cottura (*biscuit* dei Francesi).

Diamo alcuni esempi di vernici applicabili a questo genere di terraglie:

1° *Fritta (di Saint-Amans).*

Feldspato alterato	61
Solfato di barita	23
Carbonato di soda	12
Nitro	2
Borato di soda	2
	100

2° *Fritta (di Aikin).*

Feldspato alterato	29
Silice	16
Minio	23
Borato di soda	16
Carbonato di soda cristallizzato	12
Ossido di stagno	4
	100

3° *Vernice per maiolica bianca (Aikin).*

Feldspato alterato	40
Minio	23
Borato di soda	23
Carbonato di soda cristallizzato	14
	100

Vi si aggiunge $^1/_{1000}$ di azzurro di cobalto, affine di dare maggior bianchezza alla vernice.

4° *Vernice per la maiolica detta* cream-color (*Aikin*).

Feldspato alterato	25
Silice	13
Carbonato di piombo	52
Cristallo	10
	100

5° *Vernice per la maiolica, che deve ricevere impressioni a colori.*

Feldspato alterato	16
Silice	9
Carbonato di piombo	40
Cristallo	9
Fritta N° 2	26
Azzurro di cobalto $^1/_{1000}$	
	100

6° *Vernice tenera per la maiolica detta* terra da pipa francese (*Bastenaire*).

Sabbia quarzosa	36
Minio	45
Carbonato di soda a 80 alcal.	17
Nitro	2
Azzurro di cobalto $^1/_{1000}$	
	100

7° *Vernice più dura per la maiolica inglese* (*Bastenaire*).

Sabbia di feldspato alterato	42
Minio	26
Borace	21
Carbonato di soda a 75 alcal.	11
Azzurro di cobalto $^1/_{1000}$	
	100

§ **1637**. — La cottura degli oggetti di maiolica si eseguisce in due tempi, la prima dà durezza e solidità alla pasta; il prodotto dicesi biscotto (*biscuit*): la seconda vetrifica la vernice, e la fa aderire alla terra

sottoposta. La prima esige una temperatura assai più elevata che la seconda. Talvolta per ciascuna cottura si fa uso di un forno speciale: tal'altra il medesimo forno serve ad ambedue, purchè si collochino là dove la temperatura riesce maggiore i pezzi a cuocere in biscotto, e quelli che già sono verniciati, là dove il calore è meno intenso.

Usasi in Inghilterra un forno per l'oggetto in discorso rappresentato dalla figura 434. La forma sua è cilindrica, la sua sezione oriz-

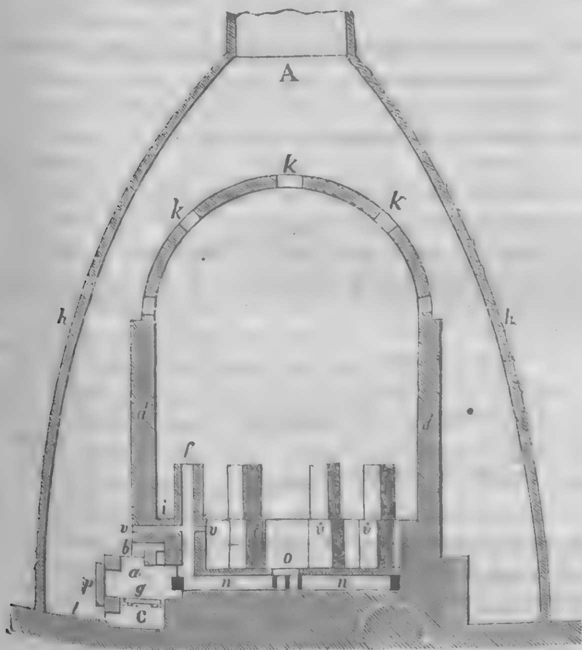


Fig. 434

zontale ha un raggio di 2 metri all'incirca, l'altezza ne è di 5 metri. Le pareti sue *dd* sostengono un vôlto emisferico, in cui sono praticati parecchi spiragli K K, pei quali si stabilisce il tirante d'aria necessario a mantenere la combustione, e si eliminano i prodotti di que-

sta. Otto focolari od alandieri sono disposti in giro intorno alla base del forno: d'essi uno è rappresentato in sezione nel verso della sua lunghezza. *a* È il focolare; *b* la bocca, per cui si carica il combustibile, e per cui entra l'aria che nutre la combustione: *g* è la graticola su cui si pone il combustibile. Questa può sopprimersi quando si adopri il legno; è utile quando si fa uso di litantrace: *p* è la porta del focolare, *l* la porta del ceneraio C: la fiamma generata nell'alandiere si distribuisce all'entrare nel forno per due canali, uno *n*, che si dirige orizzontalmente sotto il pavimento, e si apre nel bel mezzo di esso in *o*; l'altro, che si dirige verticalmente, e si apre in *f* nell'area del forno. Resta tutto in giro tra la parete circolare del forno e gli otto cammini uno spazio *ii* annulare, che serve, come l'area del pavimento, al caricamento degli oggetti da cuocersi. Il forno è stabilito sotto una specie di cappa ovale, che serve a modo di cammino, per la cui cupola A si disperde il fumo e l'aria riscaldata dalle pareti del forno e dai focolari. Ogni alandiere è provveduto di un canale o traguardo *v*, pel quale si osserva l'andamento del fuoco nell'interno del forno; l'aspetto della fiamma guida a convenientemente dirigere il caricamento degli alandieri e l'intensità del fuoco.

Gli oggetti fabbricati colla maiolica di cui discorriamo, si cuociono (a biscotto od a vernice) sempre in cassette di terra refrattaria, che possono resistere all'azione del fuoco. Il collocamento dei pezzi nelle cassette presenta alcune difficoltà quando quelli già sono coperti di vernice. È necessario che internamente siano pure coperte di vernice le cassette; che in esse si pongano i pezzi in numero quanto puossi maggiore, senza che tuttavia si tocchino: il fondo della cassetta si copre di sabbia silicea grossa, su cui appoggiati i pezzi, sono sostenuti in modo che dopo la cottura facilmente si distacchino. La figura 435 mostra la disposizione che si dà agli oggetti cavi, quando sono di ragguardevole volume. Per lo più essi si dispongono parecchi *a b c d e f* in una medesima cassetta *p p p*. I punti di contatto di un vaso coll'altro si scemano, per quanto è possibile, coll'in-

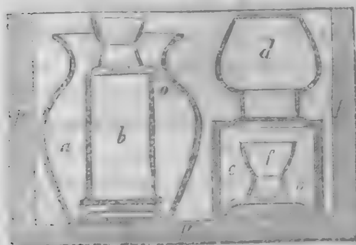


Fig. 435

terporre tra essi sostegni a guisa di tripodi (*colifichets*), terminati in punte assai sottili. I piatti che hanno poca profondità si dispongono gli uni sugli altri con interposizione di sostegni, detti zampe di gallo (*pattes de coq*, fig. 436, *p* pareti della cassetta, *d* piatti, *ii* sostegni). Da quanto dicemmo, apparisce evidente che la capacità delle cassette deve variare secondo le dimensioni degli oggetti cui debbono ricevere: esse d'altronde si sovrappongono le une sulle altre in modo che il fondo dell'una serva di coperchio alla bocca di quella che le sta sotto. Ne risultano pertanto nel forno quasi tante colonne, disposte in guisa che la fiamma possa liberamente circolare intorno ad esse, ed involgerle uniformemente. Le commessure, che rimangono per la soprapposizione delle cassette, si lutano con argilla.



Fig. 436

La cottura degli oggetti verniciati dura nei forni, che abbiamo descritti, 15 ore all'incirca: in principio il fuoco è dolce; si accresce gradatamente, e dopo 12 ore la vernice comincia a fondersi. — A giudicare dell'andamento della cottura servono le mostre piroscopiche, o piccole sfere vuote di argilla, o pasta di maiolica, coperte di vernice piombifera assai fusibile. Queste si introducono in una delle cassette, disposta in modo da sentire l'intensità del fuoco, ed in comunicazione con un'apertura, per cui si possano esse estrarre a volontà, affine di riconoscerne l'apparenza ed il grado di fusione a cui pervennero; dalla loro ispezione il cuocitore si regola nel condurre il fuoco, e giudica della già compiuta cottura. La cottura a biscotto si fa a temperatura più elevata, e dura 40 ore all'incirca.

§ 1638. — **Impressione e pittura sulla maiolica fina.** — Questa qualità di terraglie non si presta a lavori di impressione e di pittura tanto pregevoli e delicati quali sono quelli che si eseguiscono sulla porcellana, siccome vedremo a suo tempo. Tuttavia si adornano gli oggetti che con essa si fanno di fregi di diversa maniera, di immagini e paesi, ecc., che rendono il loro aspetto più lusinghiero ed elegante. Cosiffatti adornamenti si eseguiscono in modi varii, che brevemente accenneremo: cioè, 1° per impressione; 2° per pittura al pennello.

L'impressione si eseguisce ora sul biscotto, ora sugli oggetti già coperti di vernice.

I colori che si scelgono vogliono essere tali che non si alterino per la fusione colla vernice, e sotto l'influenza del calore. Si adoprano l'azzurro (cobalto), il nero (manganese), il verde (ossido di cromo). Il colore che gli Inglesi designano col nome di *pink colour*, è uno stannato di ossido di cromo e di calce insieme a silicato di queste basi (1).

L'impressione si eseguisce per lo più sul biscotto. Il colore si macina sottilmente, poi si impasta con una vernice d'olio di lino: il disegno è inciso sopra una lastra di rame; su questa si applica la vernice suddetta, poi se ne trae la prova sopra carta. L'incisione vuol essere a tratti alquanto più pronunciati che non sogliasi per l'impressione sulla carta. La prova è ricevuta sopra carta molle, come carta cinese o da filtro, che si imbeve di mucilaggine di semi di lino o di altra materia gommosa, quindi si applica sopra la lastra di rame incisa. Con una leggera pressione (sotto il torchio) si ottiene trasportato il disegno del rame sulla carta. Questa ritagliata agli orli del disegno, si porta sull'oggetto di biscotto, e vi si fa aderire per quella sua faccia che ricevette l'impressione. L'applicazione si facilita con pressione blanda, mercè un cuscinetto di cotone. L'oggetto così coperto colla carta si pone nell'acqua; la carta a poco a poco si rammollisce e si stacca: resta sul biscotto la materia colorante che, impastata colla vernice oleosa, non è aggredita dall'acqua. L'applicazione dei disegni riesce più o meno precisa, secondo la perizia dell'artefice: sempre essa è difficile sulle superficie concave od altrimenti accidentate. I pezzi così preparati debbono essere seccati, quindi scaldati assai fortemente, perchè si scomponga la materia oleosa della vernice. In Inghilterra quest'operazione si fa in un forno speciale, che si riscalda senza dispendio, per dir così, giacchè vi si bruciano i frantumi di carbone che si raccolgono dalle ceneri di altri forni. Dopo questa moderata cottura, si applica la vernice vetrificabile sugli oggetti, secondo il modo comunemente seguìto. La cottura susseguente determina la fusione della vernice, e la sua vetrificazione colla materia colorante del disegno, che così si rende manifesto.

Quando si vuole imprimere sugli oggetti già coperti di vernice, è

(1) Si ottiene, secondo Malaguti, facendo un miscuglio di 100 parti d'ossido di stagno, 34 parti di creta, 4 ad 1/4 di ossido di cromo, od in sua vece da 3 a 4 di cromato di potassa, 5 di silice ed 1 di allumina.

d'uopo rendere la superficie degli oggetti stessi capace di ricevere l'impressione, col coprirli di una vernice a copale ed olio di trementina. Talvolta si imprime sulla carta il disegno in bianco, coprendo l'incisione del rame con colla animale: la carta impressa si applica sull'oggetto: restano i tratti del disegno invisibili, ma che tosto si rendono chiaramente tracciati, quando sovra essi si lascia cadere in polvere sottilissima il colore, che poi si fissa colla cottura.

Dipingesi sulla maïolica col pennello, a colori stemperati in vernice oleosa, per lo più sul biscotto, raramente sullo smalto. È questa una maniera di adornamento che poco si adatta a tal genere di terraglie, di cui il prezzo diventa per tali adornamenti troppo elevato.

Alla maiolica fina si dà spesso splendore e riflesso di luce particolare col coprirla di uno strato sottilissimo di un metallo, che sopra essa si applica in forma di soluzione salina debolissima, e che quindi si riduce, vuoi per opera delle materie stesse della soluzione, vuoi mercè l'azione di sostanze disossidanti, che si generano nel forno stesso di cottura, quali sono i prodotti pirogenii del legno e del litantrace non compiutamente bruciati.

Una soluzione d'oro e stagno nell'acqua regia, aggiunta in piccola proporzione ad una soluzione di solfo nell'olio di trementina con alquanto olio di lino, comunica per la cottura il lustro dorato alla vernice. Così si dà alla maiolica il lustro del platino (colore grigio metallico) col mezzo di una soluzione di cloruro di platino con aggiunto olio di trementina. Il sig. Ludersdorff prepara un liquido atto alla platinatura della maiolica (anche della porcellana e del vetro), disciogliendo bicloruro di platino secco in un peso eguale al suo di alcool a 95 o 96 dell'areom. centes., ed aggiungendo la soluzione ad una quantità d'olio di lavanda (essenza) eguale a 5 volte il peso dell'alcool. L'addizione della soluzione alcoolica all'essenza deve farsi a piccole porzioni, perchè si eviti il troppo riscaldamento che altrimenti si produrrebbe. Questo liquido si applica col pennello, tanto sulla maiolica a biscotto, quanto su quella che ha già ricevuta la vernice. Gli oggetti si cuociono in forno a mufola (1). Si dà alle maioliche il riflesso molticolore dell'iride, o per dir meglio delle elitre

(1) Già abbiamo descritto un forno a mufola (§ 1584), destinato a cuocere i vetri dipinti. Forni analoghi ad essi si adoprano per l'operazione a cui alludiamo al presente, e per la cottura delle porcellane dipinte, siccome vedremo più tardi.

di alcuni insetti coleotteri, come delle cantaridi (*lustre canthAridé*), col coprirle di un vetro piombifero, a cui si aggiunge ossido di bismuto e cloruro d'argento.

Il colore accennato si fa comparire cuocendo gli oggetti in un forno a mufola, in cui a punto conveniente si gettano materie organiche (cuoio, od altre, che spandano fumo riducente): i prodotti volatili, che ne emergono, operano la riduzione dei metalli (piombo, bismuto, argento), i quali formano sulla superficie degli oggetti cotti un sottilissimo strato, da cui si riflettono i colori dell'iride.

§ **1639**. — Come appendice a quanto dicemmo delle maioliche, diciamo poche parole della fabbricazione delle pipe di terra. Questa fabbricazione è ben lungi dall'essere identica in tutti i paesi nei quali è esercitata, specialmente per la varia natura delle terre che ad essa si destinano. La Francia, l'Inghilterra, l'Olanda, la Germania, la Turchia, la Spagna, fabbricano pipe di terra per uso dei fumatori: la forma di questi prodotti varia da un luogo all'altro: le terre sono ora bianche, ora rosse, ora nereggianti: questo colore dipende per lo più da affumicatura, che loro si dà nella cottura.

L'argilla che si adopera in Fiandra, in Inghilterra, in Olanda, nel Belgio, in Prussia, ecc. per fabbricar pipe è esente da calce, contiene già di per sè la quantità di silice che è necessaria perchè non sia troppo tenace: non vi si aggiunge cemento di sorta. Cotta, prende un bianco schietto. Le manipolazioni, alle quali essa si assoggetta, sono dirette a renderne la pasta omogenea e fina. Scevrasi dapprima da ogni corpo straniero, poi si riduce in polvere, che poi si bagna con acqua e si converte in pasta liquida, a cui, per darle la conveniente consistenza, si aggiunge alquanto della terra medesima, e avanzi di pipe precedentemente fabbricate. La pasta si conforma in grossi parallelepipedi (40 a 50 chil.), poi si malassa e si batte fortemente: questo impastamento, diretto a dare omogeneità alla terra, si fa in Olanda entro tini verticali muniti di agitatore.

Le pipe si conformano entro uno stampo. Dapprima l'operaio, presa una sufficiente quantità di terra, la configura a modo di cilindro di grossezza e lunghezza presso a poco corrispondenti a quelle del tubo della pipa che deve servire ad aspirare il fumo (fig. 437, 438 e 439). Ad uno de' suoi estremi esso fissa una massa di pasta che rappresenta l'abbozzo del cammino della pipa; poi, con un filo di ottone liscio ed unto di alquanto olio, esso fora da un estremo all'altro il cilindretto,

arrestandosi tuttavia a qualche distanza dalla massa maggiore che deve formare poi il cammino: questa egli piega alquanto per darvi l'inclina-

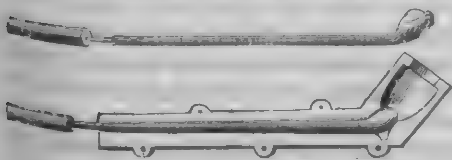


Fig. 437

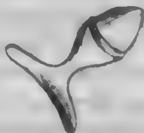


Fig. 438

zione voluta. L'abbozzo così fatto è messo entro uno stampo formato di due valve che si avvicinano l'una all'altra, e tengonsi in sesto col

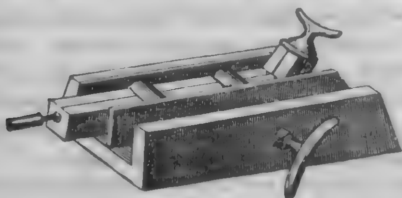


Fig. 439

mezzo di due viti di pressione (fig. 439). È necessario a questo punto scavare il camminetto, perciò si adopera un punzone (*étampon*) di ottone tornito (fig. 438), munito di un manubrio, col quale lo si può afferrare colla mano, e che porta una testa ovale, o d'altra forma corrispondente alla capacità ed alla forma che dar si vuole al cammino. Il punzone s'introduce nella cavità dello stampo, che ricevette l'estremo maggiore della pipa abbozzata. Questo, compresso dal punzone, si adatta alle pareti dello stampo, e riempie lo spazio che rimane vuoto tra esse e la superficie esterna del punzone, la cui posizione d'altronde è fissata da un rialto circolare che esso porta, e che viene a combaciare esattamente coll'orlo dello stampo: togliesi la terra eccedente, poi collo spingere convenientemente l'asta metallica si prolunga fino al fondo del cammino il canaletto aspiratore, e si fa comunicare con esso (1).

(1) Un operajo può fare circa 500 pipe in un giorno. Queste non costano in fabbrica che 1 centesimo incirca per ciascheduna. Se ne fanno di meno accurata fabbricazione, e non costano che 1/2 centesimo.

La cottura delle pipe si fa entro forni che hanno analogia con quelli che servono a cuocere le terraglie comuni. Le pipe sono introdotte entro astucchi o cassette di forma ora conica, ora cilindrica. La figura 440 rappresenta un astucchio conico; nel mezzo di esso trovasi una colonnetta verticale, la cui parte superiore è scanalata, e serve d'appoggio alla parte cilindrica delle pipe, le quali si collocano col camminetto in basso, e tutto all'intorno della colonnetta succennata. Quando la cassetta è piena si versa in essa della terra cotta ridotta in polvere sottile, la quale s'introduce nei vani delle pipe, e serve ad esse di sostegno. Un coperchio conico serve a chiudere la cassetta: le commessure si lutano accuratamente con argilla perchè il fumo non vi penetri. Le cassette si collocano le une sopra le altre entro l'area del forno: la cottura si eseguisce vuoi colla torba, o legno, vuoi con combustibile fossile che arda con fiamma: col legno si cuociono le pipe in 14 o 16 ore; colla torba s'impiegano da 50 a 60 ore.


Fig. 440

Talvolta si anneriscono le pipe ad arte col collocarle entro casse, nelle quali si pone segatura di legno di quercia, e che poi si scaldano a temperatura per cui la materia legnosa si carbonizzi. Si rendono più brillanti quando se ne frega l'esterna superficie con polvere di grafite.

Talvolta le pipe cotte, porose quali sono, assorbono avidamente i liquidi ed aderiscono di troppo alle labbra del fumatore, il che riesce assai incomodo. Si corregge questo difetto, per le pipe comuni, immergendole in acqua che tenga in sospensione argilla sottilissima; questa tura i pori della pipa, a cui si dà quindi una pulitura fregandola con un pannolano. Alle pipe più pregiate si dà una vernice che si compone di sapone, cera e gomma, che si rende alquanto brillante col fregamento con un pannolano.

Le pipe debbono essere ben cotte, sonore; vuolsi tuttavia dai fumatori che esse coll'uso anneriscano; perciò esse debbono conservare una discreta porosità, mercè la quale esse s'imbevono dei prodotti pirogenici che provengono dall'imperfetta combustione del tabacco. La regolarità dell'annerimento dipende dalla omogeneità della pasta, e dalla uniforme spessezza delle pareti del camminetto.

Le pipe che si adoprano dai Turchi, ed in generale nel Levante, sono di terra rossiccia non verniciata e porosa. Analoghe sono le pipe che si adopravano e che si fabbricavano dagli Americani selvaggi, dai quali gli Europei appresero l'uso del fumare: esse hanno un cammino assai ampio e poco alto, a cui è annesso un tubo breve e di gran diametro, che riceve poi il tubo aspiratore, che è per lo più di legno.

In Germania usansi pipe con cammino di porcellana, spesso assai elegantemente dipinte ed adornate con fregi indorati, ecc. Non è mestieri di dire che esse non sono da confondersi colle precedenti.

§ 1640. — **Grès ceramico** (1) (*steinzeug* dei Tedeschi, *grès cérame di Brogniart*, *stoneware* degl'Inglesi). — Si caratterizza questo genere di prodotti ceramici per densità grande, durezza, sonorità, opacità della pasta, la cui frattura è a grani più o meno fini.

Due specie si distinguono di grès ceramico: la prima, detta di *grès ceramico comune*, non riceve vernice propriamente detta, ma solo un intonaco di silicato fusibile che vi si applica durante la cottura; la seconda, detta di *grès ceramico fino*, riceve una vernice vetrificabile, spesso piombifera.

La pasta del grès ceramico si compone essenzialmente di argilla plastica, a cui si aggiunge sabbia o silice in polvere, o cemento della pasta medesima già cotta e polverizzata.

La cottura degli oggetti fabbricati con queste terre richiede una temperatura molto elevata, che si computa a 100° o 120° Wedgwood. Cosiffatte terraglie sono solide, dure, impermeabili ai liquidi senza il concorso di vernice: ricevono colorazioni varie ed ornamenti in rilievo. Sono per altra parte fragili, vuoi per urti meccanici, vuoi per cangiamenti rapidi di temperatura, perciò in generale esse non possono servire a riscaldamento di liquidi.

§ 1641. — *Grès ceramico comune.* — La pasta si compone d'argilla plastica, la quale talvolta è grassa troppo, talchè riesce necessario aggiungervi sabbia quarzosa, che ne scemi il ristringimento, e la renda meno soggetta a sformarsi per la cottura. Talvolta l'argilla ha in sè la voluta proporzione di quarzo, e non occorre disgrassarla.

(1) L'epiteto di *ceramico* venne da Brongniart aggiunto alla denominazione di grès, per distinguere questo genere di terraglie dalla roccia silicea che si conosce presso i mineralogi ed i geologi sotto il nome semplice di *grès*.

Giova in questa fabbricazione temperare le qualità di un'argilla col mescolarla ad altre che posseggano proprietà diverse e contrarie: l'esperienza val più in questa materia che la teoria. In generale le argille da grès ceramico comune non si sottopongono a lavature: solo si preparano malassandole e togliendone alla mano i noccioli o ciottoli di quarzo, o calcare, o pirite che vi si trovassero.

Gli oggetti si lavorano al tornio, il quale, per gli oggetti minori, ha la forma del tornio che abbiamo già descritto, quale impiegato nella fabbricazione delle terraglie comuni; per quelli di maggior mole prende dimensioni maggiori e massa ragguardevole, per cui messo in movimento con una spinta alquanto forte, per lungo tempo continui a muoversi sull'asse suo senza arrestarsi (1). Gli oggetti lavorati si lasciano seccare all'aria, quindi si portano nel forno di cottura.

La figura 441 A rappresenta lo spaccato longitudinale di un forno a grès ceramico comune, di cui alcuni particolari sono più chiaramente

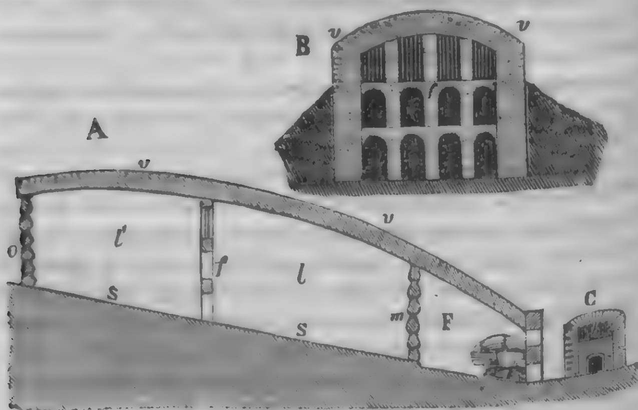


Fig. 441

espressi nelle figure 441 C e 441 B. Il forno è diviso in due comparti-

(1) Ommettiamo la descrizione di questo tornio, minutamente descritto da Brongniart nella sua opera sull'Arte Ceramica, e da Knapp più volte citato, dai quali autori abbiamo estratti principalmente questi cenni sull'Arte Ceramica, ed ai quali rimandiamo coloro che bramassero maggiori particolari intorno a questo argomento.

menti: F è il focolare, *l* è il primo compartimento più vicino al focolare, e che perciò è la parte del forno più riscaldata; *l'* è il secondo compartimento, il quale è separato dal precedente dal sepimento *f* che si vede di fronte nella figura B; S è il suolo del forno inclinato dall'innanzi all'indietro, su cui si dispongono gli oggetti di grès da cuocersi: esso rappresenta un elissoide assai allungato. Il focolare è munito di due aperture; *b* (la superiore (C) per cui s'introduce il combustibile, e *b'* che dà accesso all'aria per cui si mantiene attiva la combustione. Il corpo del forno è separato dal focolare da un muricciuolo *m*, e chiuso all'estremo opposto da un altro muricciuolo *o* che, come lo indica la figura 441 A, sono costrutti con vasi di grès da cuocersi, disposti a colonne accoste le une alle altre, tra le quali tuttavia, per la forma dei vasi, rimangono interstizii, pei quali si stabilisce il tirante d'aria necessario alla combustione ed all'andamento del forno. Il vôlto *v v* è costrutto esso pure con vasi di grès, ma gl'interstizii che questi lasciano tra di loro sono qui chiusi con cemento affinchè il vôlto abbia la necessaria solidità, e sia impermeabile. Questa disposizione dà al vôlto una leggerezza conveniente ed insieme una grande solidità. Il sepimento *f*, detto anche *finestra* (fig. 441 B), è di accurata costruzione: regge in sul mezzo il vôlto del forno, divide i due compartimenti l'uno dall'altro, permette il passaggio della fiamma per le sue ampie aperture, ne procura la regolare distribuzione nel forno, ed inoltre sostiene in parte il peso e la spinta degli oggetti collocati in *l'*, che tenderebbero a discendere in *l*. Il suolo del forno si copre di uno strato di sabbia, sovra cui si dispongono gli oggetti da cuocersi, i quali vi si pongono nudi ed ordinati in guisa che la fiamma li circondi liberamente. Caricato il forno si procede alla cottura, la quale è lunga (7 ad 8 giorni) e si divide in due periodi: nel primo, che dicesi *tempera* (*trempe*), il fuoco è moderato: esso dura 5 giorni; il secondo, detto *gran fuoco* (*grand feu*), dura 3 giorni ed esige legno minuto e pronta combustione. In questo periodo si produce la massima temperatura. A misura che la combustione procede, si tolgono per la porta *b'* le braci che ingombrano il focolare. Si argomenta che la carica è cotta quando sono rossi di fuoco i vasi dei quali è costrutto il muricciuolo *o* dell'estremo anteriore del forno.

§ 1642. — Gli oggetti così fabbricati non si coprono per lo più di vera vetrina o vernice, sibbene ricevono un lustro per mezzo di una operazione, che dicesi *salatura* (*salage des grès*), la quale consiste in

ciò, che per aperture convenientemente praticate nel vôlto del forno si getta entro questo una conveniente quantità di sale marino. Egli è verso il termine della cottura che ciò si eseguisce, ed a due riprese, mentre si fa un fuoco tanto ardente quanto si può. Il sale marino, che a tal uopo meglio si adatta, è quello impuro che servì a salare i pesci (merluccio). Il sale per influenza di elevata temperatura si volatilizza e riempie la capacità del forno di denso fumo, che si disperde in parte per le aperture d'uscita del forno. Ha luogo pertanto in contatto della silice della pasta di grès, ed in presenza del vapore acquoso, una scomposizione del sale marino, per cui si genera sulla superficie degli oggetti una crosta di silicato di soda, sottile assai, ma bastevole perchè la renda liscia e lustra. La presenza di materie che generino fumo abbondante nel forno favorisce l'azione del sale marino; così praticasi di compiere la salatura gettando nel forno un'abbondante dose di scorza di betula, carica di sale marino. Evidentemente la materia legnosa scomponendosi genera vapore acquoso, che facilita la scomposizione del sale marino (l'acqua è necessasia perchè il cloruro di sodio fornisca la soda alla silice ($NaCl + HO = HCl + NaO$). Si svolge infatti acido cloridrico dai forni a grès durante l'operazione descritta. Dopo la cottura e la salatura si chiude compiutamente il forno, e si lascia a lento raffreddamento. Il colore dei grès è ordinariamente grigio perlato: talvolta bruno rosso. Talvolta si adornano gli oggetti con disegni a colori, ma questi raramente riescono brillanti: si colorano talvolta in bruno coll'immergerli in parte od in totalità entro acqua, che tenga in sospensione alquanto sesquiossido di ferro. A produrre tinte varie concorre altresì l'azione più o meno prolungata del fumo, che si genera nel forno.

Talvolta i grès comuni ricevono una vernice, che risulta dalla fusione di un silicato naturale od artificiale. Così si adoprano scorie di fuochi di fucina, o di forni fusorii da ferro, o marne ferruginose, e rocce vulcaniche fusibili assai, dette lave. Le materie accennate si triturano in sottilissima polvere, di cui si aspergono gli oggetti fabbricati ancor tuttavia umidi: la polvere vi aderisce, poi colla cottura si fonde e si vetrifica compiutamente (1).

(1) La fabbricazione degli oggetti di grès comune per usi domestici, e pei chimici è assai estesa in Germania, in Francia, ma specialmente in Inghilterra. Erano meravigliosi per dimensioni e per bontà di esecuzione i fiaschi a più colli ed i serpentini di grès che l'Inghilterra presentò all'Esposizione generale del 1851.

§ 1643. — *Grès ceramico fino.* — La pasta di questi grès è più complicata che non quella dei precedenti: la cottura loro si fa a temperatura assai elevata: la massa loro riesce opaca, dura, a frattura alquanto vetrosa. Adduciamo qui alcune composizioni di tali prodotti.

Caolino di Cornovaglia o di St-Yrieux (1) .	14
Argilla plastica di Devonshire o di Montereau	14
Silice-piromaco di Meudon	15
Solfato di barita	9
Pegmatite alterata di Cornovaglia e di St-Yrieux	27
Solfato di calce	21
	100

Nella composizione succennata si trova ancora l'argilla plastica, che prende durezza grande alla cottura; ma essa va unita a materie silicee, che la rendono magra, ed a fondenti, che danno alla pasta la proprietà di quasi vetrificarsi sotto l'azione di calore intenso; onde per la cottura essa prende un lustro speciale, senza che sia mestieri a produr questo il ricorrere ad una vernice. Alcune altre composizioni si lodano, tuttochè diverse assai dalle precedenti.

Così pel grès ceramico bianco si danno le seguenti composizioni.

	Pel grès in generale	Per utensili di chimica
Caolino	30	40
Caolino lavato detto China-clay	16	30
Argilla plastica	54	30
	100	100

Per mortai (2).

Pegmatite alterata	48
Caolino lavato (China-clay)	24
Argilla plastica	24
Silice	2
Marna rossa	2
	100

(1) Queste indicazioni si riferiscono in parte a materie prime inglesi giusta Saint-Amans; in parte a materie analoghe di Francia che a quelle si sostituirono con buon esito da Brongniart.

(2) Schaw.

ovvero (1)

Feldspato	25
Caolino	23
Argilla plastica	51
Vetro	1
	100

Per grès nero.

Caolino	2
Argilla plastica	48
Ocra calcinata	43
Manganese (ossido)	7
	100

Nelle paste di color chiaro si introducono talvolta ossidi metallici, che loro impartiscono una tinta speciale. Così qualche millesimo di ossido di cromo le colora in verde; l'ossido di cobalto in azzurro; un misto dei due ossidi loro dà colore azzurro-verdastro assai piacevole.

Le materie componenti la pasta di questi grès debbono essere ridotte a grandissima tenuità, da cui deriva plasticità e facilità di lavoro. I pezzi rotondi si fanno sul tornio, gli ornamenti in rilievo, coi quali per lo più essi si abbelliscono, si modellano entro stampi di terra cotta. La grande plasticità della pasta fa sì che facilmente essi si attacchino al fondo su cui si applicano, ed a cui poi durante la cottura aderiscono permanentemente.

Si cuociono questi grès entro forni ed alandieri di forma analoga a quella dei forni a maiolica fina (§ 1635).

§ **1644.** — La superficie dei grès fini si copre talvolta di una vernice, la cui composizione può variare grandemente. È necessario che la vernice abbia una relazione colla composizione della pasta su cui essa si applica.

L'applicazione della vernice si fa vuoi per immersione, vuoi per aspersione. Eccone alcune

(1) Aikin.

1° Cristallo (vetro piombifero) 51
Sabbia quarzosa 7
Feldspato 17
Solfato di barita 25

100

2° Feldspato 35
Sabbia 25
Minio 20
Potassa del commercio 5
Borace calcinato 15

100

3° Vernice nera da applicarsi sulla superficie interna dei vasi.

Minio 84
Silice 14
Ossido di manganese 2

100

4° Vernice adoperata nella fabbricazione dei grès fini nel dipartimento della Nièvre. È una mescolanza di scorie di fucine a ferro, di sabbia, argilla e calce. L'analisi di Berthier vi svelò la seguente composizione.

Silice 55,8
Allumina 7,0
Calce 20,8
Ossido di ferro 12,4
Ossido di manganese 3,0
Magnesia 1,0

100,0

Una maniera particolare di vernice si applica talvolta in modo indiretto sopra gli oggetti di grès, chiudendo questi entro cassette di terra, la cui interna superficie si copre di una mescolanza di materie

volatili ad alta temperatura, e vetrificabili. Così può usarsi a tal uopo un misto di

Sale marino	67
Potassa	28
Ossido di piombo	5
	100

Queste materie si volatilizzano, ed i loro vapori vengono a vetrificarsi sopra la superficie degli oggetti contenuti nella cassetta (1).

I grès ceramici hanno preso in questi ultimi anni un insolito favore come oggetti di adornamento per le abitazioni, per l'eleganza delle forme, e per la bellezza dei fregi a colori ed a lustro metallico, coi quali essi si abbellano. La modicità dei prezzi loro li fa preferire agli oggetti di porcellana, che altra volta a tal uopo si procacciavano, e che aveano prezzi assai più elevati. Egli è specialmente dalle fabbriche di Germania che ci provengono questi prodotti, cioè vasi per fiori, canestri, tazze, ecc. Gli ornamenti in rilievo hanno per lo più un colore diverso da quello dell'oggetto su cui sono applicati; ordinariamente essi sono neri e bruni su fondo bigio. Alcuni sono coperti di lustro metallico (platino?).

§ **1645**. — **Porcellana.** — Sotto questo nome si comprendono quei prodotti dell'arte ceramica, nei quali la pasta riesce per la cottura pellucida, e dura a segno da non essere intaccata dall'acciaio. Questi caratteri sono dipendenti dalla maniera in cui si comportano i materiali che la compongono, i quali, per molto elevata temperatura, vanno soggetti ad una semivetrificazione (2).

Si riuniscono tuttavia sotto questa medesima denominazione due maniere di prodotti: i primi prendono il nome di *porcellana dura* o *porcellana cinese*, di cui la fabbricazione venne appunto da antichissimi tempi conosciuta presso i Cinesi, dai quali l'appresero gli Europei. I secondi si distinguono col nome di *porcellane tenere* (in-

(1) È questa l'operazione detta *Smearing* dagli Inglesi (la parola si tradurrebbe letteralmente per *ingrassare*, *insozzare*).

(2) Le porcellane si distinguono per questi caratteri essenzialmente da tutti i prodotti ceramici finora menzionati. Solo si possono ravvicinare ad alcuni grès, nei quali è pure visibile la semivetrificazione.

glesi e francesi): e per vero dire non hanno guari analogia colla porcellana quanto alla composizione, e più che a questa si accostano ai vetri.

§ **1646.** — *Porcellana dura o cinese.* — Componenti della pasta di questa porcellana sono, l'uno argilloso, infusibile, plastico, il caolino; l'altro fusibile, il feldspato. Al caolino si aggiungono talvolta l'argilla plastica, la magnesite: al feldspato si uniscono sabbia silicea, o creta, o solfato di calce. Queste materie opportunamente proporzionate temperano reciprocamente le loro proprietà, in guisa che la massa sottoposta allà cottura soggiaccia ad un rammollimento, o meglio ad un principio di vetrificazione, per cui essa acquisti la semitrasparenza che distingue la porcellana dalle altre terraglie. La pasta della porcellana esaminata al microscopio da Ehremberg è costituita da una massa opaca grandemente divisa, e disseminata in un'altra, che ne lega le particelle, e che è trasparente.

La vernice, o smalto, o coperta, che dir si voglia (*glaçure* o *couverte* dei Francesi), è una mistura più fusibile della porcellana, e si compone essenzialmente di feldspato quarzoso, a cui talvolta si aggiunge solfato di calce.

Il lavoro meccanico della preparazione della pasta vuole essere assai più accurato di quello che basta per le terraglie delle quali abbiamo già tenuto discorso: la minore plasticità della medesima rende più difficile la confezione degli oggetti.

La cottura è divisa in due periodi: il primo dà alla pasta la durezza necessaria perchè più facilmente vi si possa applicare la vernice (*dégourdi* dei Francesi); il secondo fonde la vernice, e la fa aderire alla pasta sottoposta.

§ **1647.** — La composizione della pasta da porcellana, tuttochè s'informi sempre al principio generale sovraesposto, varia tuttavia sia nelle varie manifatture, sia altresì secondo la destinazione degli oggetti da fabbricarsi. Nel descrivere le operazioni successive, che si eseguiscono nella fabbricazione delle porcellane, prenderemo a norma quanto si pratica nella officina di Sèvres presso Parigi.

Materie impiegate nell'officina suddetta sono il caolino, il feldspato, la creta, la sabbia silicea, ed inoltre la pasta di porcellana già cotta e ridotta in polvere.

Il caolino (di St-Yrieux presso Limoges) è sottoposto alla miniera stessa ad un'operazione di lavatura, per la quale esso si separa dai

noccioli di feldspato non ancora scomposto (1). La figura 442 rappresenta la disposizione che si dà all'apparecchio in cui questa lavatura

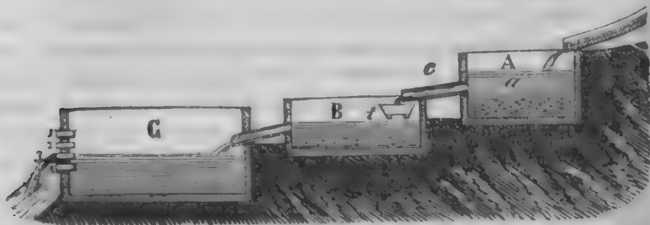


Fig. 442

si eseguisce. Il caolino frantumato si pone in un primo bacino A, a cui porta acqua un canale, che si apre sovr'esso. Due uomini ne smuovono la massa mentre l'acqua fluisce, la quale poi (*a*) scorre per un condotto *c* a versarsi in un setaccio *t*, che arresta le parti più grossolane, e da cui l'acqua torbida cola in un secondo bacino B. Quivi il liquido si abbandona al riposo, mercè cui si depongono in fondo ad esso le parti più pesanti (sabbia feldspatica), dopo del che essa è, ancor torbida, condotta in un ultimo bacino più ampio C, in cui essa depone l'argilla che vi stava sospesa. L'acqua fatta limpida si elimina per mezzo degli zippoli 1, 2, 3, 4, posti a varia altezza: l'argilla o caolino si raccoglie sul fondo di questo bacino, sotto forma di poltiglia liquida, che si trasporta in altri bacini, nei quali si addensa per essiccamento, finchè, fatta soda, si divide in frammenti grossi quanto il pugno, che poi si lasciano seccare.

L'analisi della parte argillosa del caolino diede per la sua composizione i seguenti numeri:

Silice	57
Allumina	33
Calce	2
Potassa	6
Magnesia	2
	100

(1) Il caolino prende diverse denominazioni, secondo che è più o meno mesco-

Il caolino sassoso diede la seguente composizione:

Silice	83
Allumina	10
Potassa	6
Calce, tracce di ferro	1
	100

Il caolino portato all'officina è ancora sottoposto ad una nuova lávatura, la quale si eseguisce con apparecchi poco diversi dai descritti, e somministra da una parte la materia caolinica più pura e sottile, detta argilla del caolino, e dall'altra un misto di quarzo e di feldspato non ancora scomposto, che prende il nome di *sabbia di caolino*.

La scelta del caolino ha grande importanza. Dalla sua purezza dipende essenzialmente la bellezza della porcellana. Esso debbe dare una pasta bianca di tinta lattea, e perciò andar esente da ogni traccia di corpo straniero capace di colorarlo: è d'uopo che esso dia una pasta nè troppo fusibile, nè troppo argillosa, che infine possa lavorarsi senza fendersi o sformársi durante la cottura.

Il feldspato che si adopra nella fabbricazione di Sèvres è una roccia di feldspato e quarzo (pegmatite). Se ne tolgono le lamelle di mica, di composti di ferro, ecc.

La creta è carbonato calcare, di cui abbiamo già data la composizione (§ 1379). Un'analisi di Malaguti e Laurent diede i seguenti numeri:

Carbonato di calce	95,50	95,2
Carbonato di magnesia	0,80	4,8
Silice	0,80	
Acqua	1,20	
Ossido di ferro, manganese ed allumina	1,70	
	100,00	100,0

La sabbia è silice sensibilmente pura.

lato con frantumi (piccoli o voluminosi) di feldspato non ancora scomposto. Così dicesi *caolino argilloso* quello che è puro e plastico; *caolino sabbioso* quello a cui sono mescolati grani piccoli di feldspato; e *caolino sassoso* (cailloteux) quello che ha noccioli di ragguardevole volume di feldspato.

L'argilla plastica proviene dal territorio di Abondant; la sua composizione è espressa dai seguenti numeri:

Silice	59,44
Allumina	40,00
Calce	0,36
Magnesia	0,20
Alcali	tracce
	100,00

§ **1648**. — Dicemmo che la composizione della pasta della porcellana può variare secondo la natura degli oggetti che si fabbricano.

La pasta per tazze, piatti, ecc., detta *di servizio* (*pâte de service*) si compone chimicamente di

Silice	58,0
Allumina	34,5
Calce	4,5
Potassa	3,0
	100,0

Tecnicamente essa si prepara con mescolanza di

Argilla di caolino argilloso	48,0
Sabbia di caolino argilloso	48,0
Calce (1)	4,0
	100,0

La pasta destinata ad oggetti di adornamento, busti, statue ed altri lavori, che non devono ricevere vernice, e solo si cuociono a *biscotto* (*biscuit*), si compone in media di

Silice	64,23
Allumina	30,05
Calce	2,89
Potassa	2,79

(1) Una quantità di creta corrispondente.

Tecnicamente si prepara colle seguenti mescolanze:

Argilla di caolino sassoso	62	64
Feldspato	17	16
Sabbia	17	16
Creta	4	4
	100	100

Essa è di un bel bianco, che volge all'azzurro; è alquanto più facile a rammollirsi che la pasta per gli oggetti di servizio (1).

(1) Diamo qui secondo Knapp (opera più volte citata) la composizione di parecchie porcellane di paesi diversi.

Berlino. — *Porcellana di servizio.*

Caolino di Morl.	76
Feldspato	24
	100

Per adornamenti.

Caolino di Morl.	25
Id. Beidersee	50
Feldspato	15
Sabbia pura	10
	100

Vienna.

Caolino di Auerbach	72
Feldspato	12
Quarzo	12
Solfato di calce	4
	100

Meissen (Sassonia). — *Porcellana di servizio.*

Caolino di Aue	18
Caolino di Sosa	18
Caolino di Seilitz	36
Feldspato	26
Frantumi di biscotto (*biscuit*)	2
	100

§ **1649**. — La vernice della porcellana della manifattura di Sèvres si compone di roccia feldspatica, risultante naturalmente da mescolanza di feldspato e quarzo. La varia proporzione di questi ingredienti rende la vernice più o meno fusibile. La materia (pegmatite) che si impiega nella accennata officina si compone di (1):

Per adornamenti.

Caolino di Seilitz	37
Quarzo	37
Calce di Pirna	17, 1/2
Frantumi di porcellana	8, 1/2
	100, 0

Officina di Ninfenburgo presso Monaco.

	1	2
Caolino di Passau	62,5	65
Quarzo	19,0	21
Sabbia del caolino	6,0	4
Gesso	5,0	5
Frantumi di porcellana	7,5	5
	100,0	100

Il nº **2** si cuoce a più alta temperatura che il nº **1**.

Pietroburgo. — Per oggetti di servizio.

Caolino di Risansky	50
Feldsfato di Finlandia	25
Quarzo	25
	100

Copenaghen.

Caolino di Bornholm	40
Quarzo di Arendal	33
Feldspato	27
	100

(1) Analisi della *pegmatite*, di cui è discorso, eseguita da Salvetat nel 1842.

Silice	74,3
Allumina	18,3
Potassa	8,5
Calce	0,4
Magnesia	0,2
Acqua	0,3

Le massime e minime che abbiamo esposte nel testo sono dedotte da analisi di questa stessa pegmatite state eseguite da Berthier, A. Laurent, Malaguti e Marignac.

Silice	da	73,00 a	74,60
Allumina		10,21	18,60
Potassa		6,50	8,40
Calce		0,40	1,90
Magnesia		0,20	0,30
Acqua		0,30	1,40

La vernice della porcellana deve essere di durezza (fusibilità) appropriata alla natura della pasta. Essa deve fondersi a tal mollezza, che coprendo esattamente, ed immedesimandosi colla pasta sottoposta, formi sovr'essa uno strato liscio ed uniforme. Quando la vernice apparisce non bastantemente fusibile, si corregge coll'addizione di pasta di porcellana (contenente feldspato), o di feldspato proveniente dalle lavature dei caolini.

Condizione essenziale per la buona confezione, tanto della pasta di porcellana, quanto della vernice, è la triturazione delle materie che le compongono, spinta al massimo possibile grado di tenuità. Descriviamo qui brevemente due macine, le quali si impiegano a tal uopo.

La figura 443 rappresenta un molino (1), composto di due pietre o macine, delle quali una, l'inferiore *a*, è fissa, la superiore *b* è mobile intorno al suo asse verticale *c*, a cui si unisce mercè l'armatura *l*, che superiormente sostenuta da un cuscinetto *h*, si termina in una ruota a denti orizzontali *g*, in cui si ingrana un'altra ruota dentata *k* verticale, a cui è trasmesso il movimento da un motore qualunque. La macina inferiore *a* è contenuta in una cassa o tinozza *ee*, che è provveduta di zippolo, per cui si può estrarre dalla sua cavità la materia già macinata. La leva *f*, collocata all'estremo superiore dell'asse della macina mobile, è destinata ad interrompere quando occorra il

(1) Per la triturazione che descriviamo le materie sono ordinariamente già state preparate con altri mezzi di attenuazione, cioè già si ruppero in pezzi della grossezza di un uovo; il quarzo ed il feldspato si dispongono a tale divisione col torrefarli in un forno, poi gettarli subitamente ed ancora rossi di fuoco entro acqua fredda (*étonner*). La triturazione si fa o sotto peste (*bocards*) o col mezzo di macine semplici o doppie giranti sopra una piattaforma, ed analoghe a quelle che descriveremmo parlando della fabbricazione della polvere da guerra. Le macine sono ora di ferro ora di pietra. Le prime talvolta nociono alla bellezza dei prodotti, che riescono imbrattati d'ossido di ferro.

movimento della medesima. Questa macina non rappresenta un cilindro compiuto, ma è scavata in modo che tra la sua superficie e la faccia interna della tinozza, a cui corrisponde la sua incavatura, rimanga uno spazio maggiore di quello che corre tutto intorno alla rimanente sua superficie. Questa disposizione rende più facile l'azione meccanica della macina sopra la materia da dividersi, la quale si pone nel truogolo bagnata con una tal quantità d'acqua, che la converta in poltiglia nè troppo densa, nè troppo sottile. Le due macine sono di grès duro. L'inferiore ha la sua faccia superiore affatto piana. La macina mobile deve essere sospesa in guisa che giri a poca distanza dall'inferiore, senza tuttavia toccarla immediatamente; a ciò serve un meccanismo apposito *i*, mercè cui essa macina può a volontà alzarsi od abbassarsi.

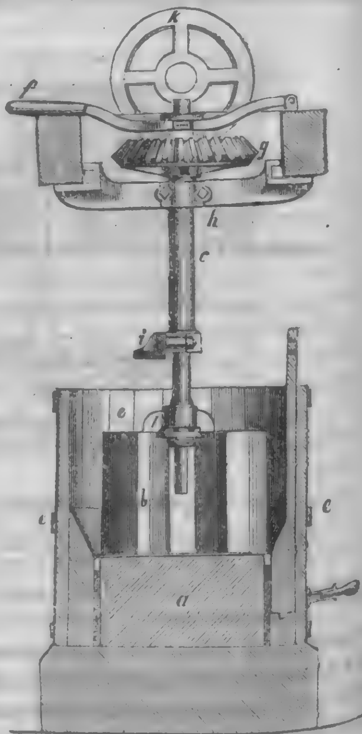


Fig. 443

Un'altra maniera di macine è rappresentata dalle figure 444 e 445, e dicesi macina a macigni (*moulin à blocs*). La costruzione di questo meccanismo si comprende facilmente dall'ispezione delle due figure.

In un truogolo circolare *c c* a capacità leggermente conica sta fissata una macina orizzontale *m m*, nel cui mezzo è praticata un'apertura munita di pareti, che si innalzano nel mezzo del truogolo, formando un canale *f*, pel quale passa l'asse *a a* sostenuto in alto da un

cuscinetto, ed a cui si uniscono in a tre braccia orizzontali (fig. 445) $x x x$, dalle quali discendono verticalmente parecchie aste $p p$, disposte

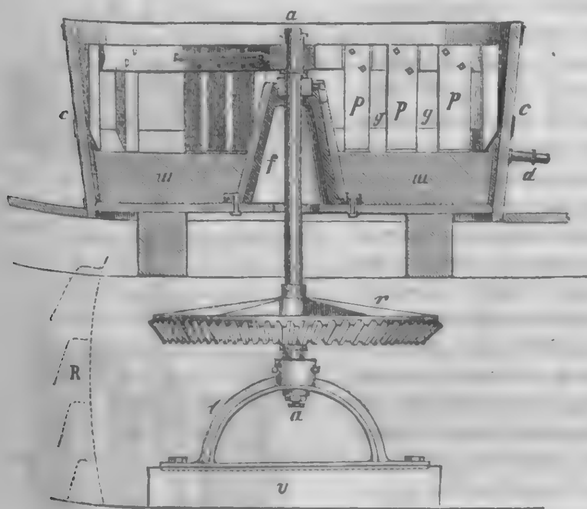


fig. 444

a distanza l'una dall'altra in modo da lasciare tra di loro spazi vuoti ($g g$ fig. 444). Dinanzi alle aste suddette trovansi le masse di pietra o macigni (*blocs*) $b b b$, i quali per la loro faccia inferiore si appoggiano sopra la faccia superiore della macina fissa $m m$: l'asse $a a$ è unito inferiormente ad una ruota r a denti orizzontali, la quale riceve movimento dal motore dell'officina R. La sua rotazione si trasmette alle braccia orizzontali $x x$, le quali spingono dinanzi a sè i macigni, e li sforzano a scorrere strisciando sulla faccia superiore della macina fissa. Il truogolo è provveduto di uno zippolo d munito di turacciolo, per cui si può spillare la materia liquida dopo la macinatura. La macina deve essere di pietra dura e d'un pezzo solo, o di parecchi pezzi riuniti insieme con molta esattezza di connessure. I macigni debbono essere essi pure di materie assai dure, come quarzo, o grès, o granito; il loro peso è di 100 chil. incirca. Nel truogolo pongonsi le materie

da macinare, ridotte già a polvere grossa, e convertite in poltiglia, con addizione di conveniente proporzione d'acqua: nel movimento, che

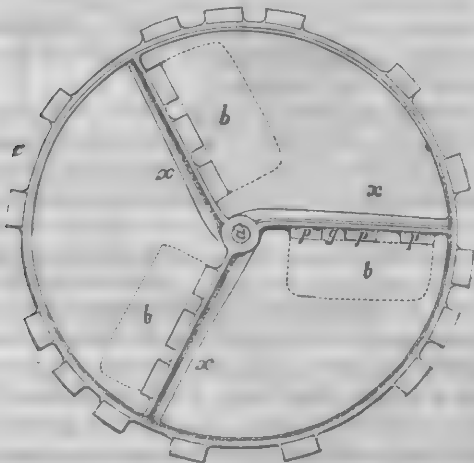


Fig. 445

si imprime ai macigni, esse vengono prese tramezzo alla base di questi ed alla faccia superiore della macina, e tra esse compresse e schiacciate. Giova che la spinta, che danno le aste verticali *pp* ai macigni, si applichi alquanto al dissotto del centro di gravità di questi. Così l'orlo anteriore della loro faccia inferiore si solleva alquanto rendendosi così libero uno spazio tra la faccia suddetta e quella della macina, il quale può ammettere facilmente le materie da triturarsi, che in esso si insinuano e vengono quindi schiacciate. Tre essendo i macigni che si muovono in questo apparecchio, giova che per essi si percorra tutta la superficie della macina, e non rimanga punto cui essi non tocchino, perchè là non si aduni materia, la quale rimarrebbe intatta, sfuggendo alla triturazione.

§ **1650**. — La massa risultante dalla mescolanza opportunamente fatta, quanto alla proporzione delle materie componenti la porcellana, è all'uscire dalle macine in forma di poltiglia liquida, la quale per-

ciò vuole essere addensata perchè le si doni quella consistenza, che la rende atta ad essere configurata in vasi o simili. Questo risultamento si ottiene coll'eliminarne una porzione dell'acqua. Per ciò si seguono parecchi metodi, che accenniamo brevemente.

1° *L'esposizione all'aria.* — L'evaporazione spontanea dell'acqua riesce assai lenta, specialmente là dove il clima è umido e piovoso. È il procedimento il più economico.

2° *L'assorbimento operato da corpi porosi.* — Il gesso è la materia che più giova a tal uopo. Il gesso cotto e polverizzato sottilmente è bagnato con acqua in una poltiglia, poi conformato in casse rettangolari o circolari, a fondo incavato; il gesso si indurisce, poi per evaporazione si essica, e viene a costituire una massa porosa, che ha gran potenza di assorbimento. Entro casse così preparate si pone la pasta molle della porcellana: il gesso ne assorbe l'acqua e la rende soda. Giova smuovere la pasta mentre si asciuga, sollevando la parte di essa che è a contatto colla faccia assorbente della cassa, e surrogandola con quella che è ancor liquida: ciò per evitare che l'una parte della medesima troppo si assodi, mentre l'altra resta troppo sciolta e molle. Le casse ripigliano la loro porosità, e si rendono atte a nuove operazioni, purchè vengano opportunamente seccate all'aria.

3° *La pressione.* — Entro sacchi robusti di tela fitta assai si pone la pasta liquida da porcellana: i sacchi sono sottoposti ad una forte pressione, la quale si esercita col mezzo di un torchio. I meccanismi, che servono a tal uopo, possono variarsi in molte maniere. L'acqua esce dai sacchi per le porosità delle pareti. Spesso la pasta si trova troppo addensata in contatto della tela, ed ancora alquanto molle nel centro. Giova a darle omogeneità il malassarla.

4° *La pressione atmosferica.* — La pasta molle è collocata entro un imbuto, il cui fondo è munito di una graticella, sulla quale si pone un feltro, che si fissa tutto all'ingiro contro le pareti dell'imbuto. Sul feltro è versata la pasta molle: l'orifizio dell'imbuto comunica con un tubo annesso ad un apparecchio qualunque, col quale si possa fare il vuoto. Può a tal uopo servire una specie di macchina pneumatica: può pure servire un cilindro, in cui s'introduca vapore acqueo, che poi si condensi rapidamente col raffreddamento. La figura 446 mostra lo spaccato di un apparecchio ad essiccamento fondato su questo sistema, e posto in pratica dal signor De

Caen (1) per l'asciugamento delle paste da maiolica, e che può servire altresì per le porcellane. Essa rappresenta lo spaccato di un imbuto



Fig. 446

T, di cui V è l'apertura inferiore, comunicante col recipiente in cui si conduce il vapore, ed in cui poi, questo condensandosi, si fa il vuoto. Per essa apertura cola l'acqua, che la pressione dell'aria elimina dalla pasta. Una graticella emisferica chiude la suddetta apertura; sovr'essa si fa uno strato di pietruzze silicee C, su cui si stende un pannolano fitto M, che fa l'ufficio di filtro. La pasta P vi si adagia in forma di letto uniforme.

L'essiccamento per mezzo del riscaldamento, che abbiamo già descritto parlando della fabbricazione delle maioliche, ha per le paste da porcellana l'inconveniente di renderle magre e poco tenaci, quindi difficili a lavorarsi.

Allorchè la pasta acquistò la consistenza voluta, giova a renderla più facile a conformarsi dalla mano del formatore il mescerla con rimasugli di pasta già prima lavorata, l'impastarla, il batterla, e più ancora l'abbandonarla a sè in luogo umido, come ad esempio in una cantina, talchè soggiaccia a quella mutazione che dicesi putrefazione (*pourriture*). La pasta così conservata tramanda di fatto odore di materie putrefatte (acido solfidrico), e si tinge dapprima in bigio, poi in nero; a lungo andare essa si scolora là dove è toccata dall'aria. Dicesi che l'influenza della lunga conservazione sia conosciuta dai Cinesi, i quali tengono in serbo la pasta da porcellana anche per un secolo.

§ **1651.** — La confezione degli oggetti di porcellana si fa in tre modi diversi. Il primo è il tornire, il secondo il modellare, il terzo il colare

(1) Vedi BRONGNIART, opera citata.

o gettare la pasta. Il lavoro del tornio fu già accennato in parte quando discorremmo d'altre terraglie. La fig. 447 rappresenta il modo



Fig. 447

col quale l'operaio formatore, collocata una massa di pasta da porcellana sopra un disco di gesso, fissato sull'asse della tavola superiore dello strumento, la comprime tra il pollice, col quale forma la cavità dell'oggetto e la sua superficie interna, e le altre dita, le quali tengono esternamente la pasta, e la comprimono contro il pollice, dando alle pareti del vaso la voluta spessezza. Ciò facendo, l'operaio medesimo imprime col piede un movimento di rotazione al disco ampio e pesante, di cui è munito il tornio, e che fa l'ufficio di leva e di volano ad un tempo. Affinchè il lavoro della mano riesca facile, è d'uopo che questa si vada di quando in quando bagnando entro acqua, che tenga in sospensione alquanto della materia stessa della pasta di porcellana. Il lavoro descritto non serve che ad abbozzare l'oggetto, le cui superficie vogliono essere poi ancora pulite e lisciate al tornio; la quale operazione si eseguisce sugli oggetti medesimi già ras-

sodati all'aria per essiccamento, in modo da poter resistere all'azione del raschiatoio.

La figura 447 mostra pure un operaio intento a quest'opera, il quale finisce col raschiatoio, che tiene nella mano destra, un vaso, stato abbozzato dall'operaio formatore, e lo riduce alle precise dimensioni di un altro vaso, di cui egli ha dinanzi agli occhi il disegno. Per dare la uniformità di spessezza alle pareti del vaso, egli si serve del compasso di spessezza, strumento ben conosciuto presso i tornitori. Egualmente per regolarizzare vuoi la spessezza delle pareti dei vasi, vuoi le dimensioni delle loro capacità, si adoprano i così detti calibri, o lastre metalliche intagliate in modo che il loro contorno rappresenti la massima sezione verticale dell'interna capacità del vaso. Lastre così fatte si vanno introducendo nel vaso, mentre il tornio è posto in movimento: la lastra deve essere tenuta verticalmente, ed in modo che il suo asse corrisponda esattamente all'asse del vaso; il suo orlo tagliente raschia la superficie del vaso, e ne toglie le irregolarità: così si continua finchè la corrispondenza tra il calibro ed il vaso sia giunta alla perfezione. Egualmente si adoprano sagome per tornire l'esterna superficie degli oggetti circolari, come piatti, scodelle, ecc.

A questo modo di configurare la porcellana si sostituisce spesso l'altro, che dicesi del modellare, il che consiste nell'applicare una massa di pasta di porcellana sovra uno stampo e farvela adattare in modo che essa ne ritragga fedelmente le forme. Gli stampi sono in incavo od in rilievo, secondo la forma dell'oggetto che vuolsi configurare. Essi si fanno di materie assorbenti (gesso o terra cotta), e debbono avere sufficiente solidità perchè resistano a pressioni anche valide, che sovr'essi si debbono talvolta esercitare. Per lo più l'operazione si eseguisce alla mano ed in maniere diverse secondo i casi. Talvolta si configura una massa di pasta da porcellana a modo di palla o sfera, aggiungendovi, se è d'uopo, alquanta acqua gommata per accrescerne la plasticità; poi la si introduce entro lo stampo, e vi si preme in modo che essa vi si adatti, e lo riempisca esattamente. Se l'oggetto da configurarsi è simmetrico in modo da potersi eseguire con due metà esattamente eguali e corrispondenti, come sarebbe, ad esempio, un'ansa di una caffettiera, ecc., si adoprano due stampi, i quali possano combaciarsi a puntino: ciascuno d'essi si riempisce di pasta in alquanta eccedenza, poi lo si accosta all'altro in guisa che le due

masse di terra si combacino reciprocamente: i due stampi si comprimono poi l'uno contro l'altro, cosicchè l'eccedente di materia venga espressa, al qual uopo serve un canaletto praticato sopra la faccia di combaciamento d'uno degli stampi.

Un secondo modo di modellare consiste nello stendere la pasta in lamine di spessezza uniforme, e formare ciò che dicesi la *crosta* (*croûte* dei Francesi). Per ciò sopra una tavola di pietra dura ben piana si stende vuoi una tela fitta, vuoi una pelle di daino inumidita con acqua; sopra essa si pone una massa di terra ben malassata ed uniforme. Ai lati della tavola si collocano dei regoli di altezza corrispondente alla spessezza che vuol darsi alla crosta, e sovr'essi si fa scorrere un rotolo di legno (matterello o spianatoio), sicchè la pasta si stenda e si allarghi in falda uniforme. Ciò fatto, si prende colle mani la tela o la pelle che sia, si porta la crosta sopra un modello convesso, la cui superficie rappresenta l'interna faccia dell'oggetto che vuolsi configurare. Tolta la tela, si fa che la crosta aderisca uniformemente al modello su cui si applicò, comprimendovela alquanto con una spugna inumidita. Sulla faccia esterna della crosta si pone ora lo stampo incavato, che rappresenta la superficie esterna dell'oggetto, e lo si comprime a sua volta sovra essa: questa vi aderisce così che senza difficoltà si può togliere dallo stampo convesso. Si dona solidità all'oggetto ancor molle col premerlo leggermente col mezzo di un cuscinetto di tela piena di polvere secca della medesima pasta. L'oggetto seccandosi si distacca interamente dallo stampo concavo che lo avea ricevuto.

Talvolta si combinano i due lavori descritti in quanto che un oggetto comincia ad abbozzarsi sul tornio, ed a ricevere approssimativamente le forme che deve avere, poi, molle ancora, è portato in uno stampo concavo, a cui si fa aderire premendo convenientemente contr'esso con una spugna inumidita.

La figura 448 rappresenta alcuni particolari del modo di lavorare a modelli, che abbiamo descritti. L'operaio A prepara una crosta *b*. L'operaio B è nell'atto di sollevare la tela *b*, colla quale egli trasportò la crosta sopra un modello in rilievo, il quale è collocato sopra un disco di gesso *p* mobile intorno ad un pernio *f*, per maggior comodità di lavoro. L'operaio C lavora nel premere con una spugna umida la crosta contro il modello. Sul suolo scorgonsi molti modelli in incavo ed in rilievo, o matrici destinate ai lavori descritti. L'operaio G

ha dinanzi a sè una serie di piccoli oggetti preparati a doppia matrice, e per pressione: sono manichi od anse di vasi e zuccheriere, che



Fig. 448

egli rimenda. Per far aderire questi ornamenti od accessorii, come manichi, anse, ecc., ottenuti col soccorso dei modelli, si adopera come cemento alquanto della pasta medesima della porcellana ridotta a poltiglia liquida (*barbotine*), a cui si aggiunse alquanta gomma.

Un ultimo modo, col quale si conformano gli oggetti di porcellana, è quello che dicesi propriamente per gitto o colatura (*coulage*). Per questa operazione si prepara la pasta con sufficiente quantità d'acqua perchè riesca a liquida poltiglia (*barbotine*), poi questa si versa entro uno stampo cavo, fatto con materie assorbenti (gesso ad esempio): questa assorbe rapidamente una parte dell'acqua, e ritiene aderente in forma di strato sodo la pasta che vi stava diluita, e che vi forma una crosta più o meno alta secondo il tempo per cui il liquido vi soggiornò. Dopo 2 o 5 minuti si decanta il rimanente della pasta ancor liquida. La spessezza della crosta è di 3 a 5 millimetri. Questa talvolta basta per l'oggetto che si vuole ottenere: se maggiore spessezza si desidera, è mestieri dar tempo alla prima crosta di asciugarsi, poi si

ripete l'operazione descritta, e si fa deporre sul primo un secondo strato, e se vuolsi anche un terzo. Quando la materia deposta sullo stampo prese sufficiente durezza, e pel suo restringimento se ne staccò, lo si estrae e lo si rimenda all'uopo.

L'omogeneità della pasta è condizione indispensabile per questo genere di lavoro. Perciò vuoi a toglierne le particelle più grosse che potrebbero per avventura rinvenirvisi, vuoi ad eliminarne le bollicine d'aria che vi fossero interposte, la si fa passare attraverso ad un setaccio stretto di tela d'ottone, quindi la si agita dolcemente e per lungo tempo con una spatola di legno.

Col metodo della colatura si fabbricano le lastre sulle quali debbono eseguirsi pitture. Per quest'oggetto si versa la poltiglia di pasta di porcellana sopra una tavola di gesso, la cui superficie deve essere piana ed uniforme, ed inumidita leggermente con acqua, e più nel mezzo che alla periferia: lo spazio corrispondente alla lastra da farsi si circonda con assicelle di legno.

Pei tubi di porcellana, dei quali si valgono i chimici, si adoprano due stampi, che possono applicarsi l'uno sull'altro, e che portano scolpiti sulle facce di combaciamento due semicanali esattamente corrispondenti, che insieme riuniti formano un perfetto cilindro. I due semicanali sono dapprima spalmati col mezzo d'un pennello con alquanta pasta di porcellana liquida (*barbotine*), poi applicati l'uno contro l'altro: i due stampi si legano in modo da combaciarsi perfettamente, e da non potersi smuovere l'uno dall'altro. Lo stampo si colloca verticalmente: l'apertura del canale, che diventa inferiore, si chiude con un turacciolo, su cui esso si appoggia. Quindi da un recipiente munito di chiave si fa colare la pasta nel canale stesso, che se ne riempie. Dopo qualche tempo si solleva il canale in modo che stacchisi dal turacciolo che ne chiude l'orifizio inferiore. La pasta ancor liquida cola rapidamente. Uno strato di pasta fattasi soda rimane aderente alla superficie del canale: la spessezza della crosta così ottenuta per lo più non basta: una nuova operazione identica alla precedente ne accresce l'altezza, ecc. Dopo l'asciugamento si apre lo stampo, e se ne toglie il tubo.

Procedimenti simili si seguono per colare le storte, gli oggetti in rilievo, ecc.

§ 1652. — I lavori fabbricati nei modi anzidetti debbono essere rimendati se difettosi. Così le linee salienti degli oggetti lavorati a

doppio stampo si tolgono col coltello: così le fessure ed i fori, che deturperebbero la loro superficie, si riempiscono accuratamente con pasta liquida. La pasta di porcellana seccata a grado conveniente si presta d'altronde all'incisione, al ricevere imponente, ecc. (1).

Gli oggetti fabbricati di recente sono inzuppati d'acqua, la quale vuole essere eliminata. Essi pertanto si pongono all'asciutto, e si lasciano in contatto coll'aria liberamente circolante finchè più nulla non perdano del loro peso. Un essiccamento rapido, prodotto vuoi dall'aria riscaldata, vuoi dall'azione diretta dei raggi solari, sarebbe pericoloso, poichè l'eliminazione dell'acqua non potrebbe conseguirsi uniforme, ed irregolare risulterebbe il ristringimento degli oggetti, i quali si sformerebbero. L'esposizione all'aria, in luogo ombreggiato e dove l'aria circoli facilmente, è il miglior modo di essiccamento.

§ **1653**. — L'applicazione della vernice si fa per immersione. È necessario per ciò che i lavori di porcellana siano stati cotti a tal temperatura, per cui, conservando essi la porosità, abbiano acquistata già quella durezza che permetta di liberamente e facilmente maneggiarli ed immergerli in un liquido, senza tema che si rompano o guastino. Perciò essi si preparano a ricevere la vernice con un grado moderato di cottura, che dicesi *dégourdi*, e che loro si dà in un compartimento apposito del forno, che tra poco descriveremo. Un tal grado di cottura non solo non diminuisce la porosità della pasta, ma tutta la conserva sicchè questa riesce grandemente assorbente.

La materia della vernice (§ 1640) preparata a tenuità opportuna colla macinazione, è diluita in una quantità d'acqua tale, che, mentre essa prende liquidità perfetta, pure non possano le materie diverse che la costituiscono facilmente separarsi l'una dall'altra obbedendo all'influenza della differente loro densità. Giova ad ottenere l'intento l'aggiungere al liquido alquanto aceto: una blanda e ripetuta agitazione riesce pure molto opportuna. Gli oggetti si coprono di vernice per lo più per immersione. L'operaio afferra l'oggetto limitando per

(1) Per alcuni lavori grandemente delicati, come per esempio per imitare le stoffe a maglia, i merletti, i *tulles*, si immergono entro la pasta liquida le stoffe, poi, coperte di materia fattasi aderente, si seccano, quindi si cuociono. La materia organica si distrugge: resta l'incrostazione esterna che prende corpo conservando la forma della stoffa che essa copriva.

quanto è possibile i punti di contatto della mano colla superficie, che deve coprirsi di vernice, poi lo tuffa entro il liquido, ove lo lascia immerso per quel tempo che giudicasi necessario, e che varia col variare della composizione della pasta, del modo con cui essa fu lavorata, e delle dimensioni dell'oggetto che si vernica. Questo, spirato il tempo voluto, si estrae dal liquido coperto di uno strato di materia che deve riuscire uniforme e regolare. La maniera dell'immersione e dell'estrazione hanno grande influenza sul buon esito di questa operazione. Talvolta l'oggetto s'immerge, ad esempio, colla mano destra ed obliquamente nel liquido, e si fa uscire da questo nel verso opposto, in modo che si afferri quindi colla mano sinistra; talvolta lo si immerge verticalmente nel liquido, e verticalmente si estrae colla mano medesima. Gli oggetti estratti dal bagno si pongono sopra un sostegno dove si asciughino. È necessario rimendarli, e correggere quei difetti che sono frequenti, e dipendenti da deposizione irregolare della vernice: così là dove manca questa, fa d'uopo applicarvela con un pennello: trovansi in questo caso quei punti che furono tocchi dalla mano durante l'immersione. Alcune parti debbono riuscir prive di smalto; esse debbono fregarsi, quando già asciutte, con una spazzolina, o con un feltro. La figura 449 rappre-



Fig. 449

senta i varii particolari dell'operazione, che siamo andati descrivendo. L'operaio A immerge con una mano un piatto nella vernice contenuta in un tino, ed è pronto a riceverlo coll'altra mano dopo compiuta l'immersione. L'operaio B pratica l'immersione verticale. Sul tino ed in g v'ha una graticella in legno su cui si pongono gli oggetti verniciati al loro uscire dal bagno, perchè ne scoli il liquido eccedente. Accanto ai due tini v'ha il setaccio t, di cui dicemmo come di strumento con cui si eliminano i corpi stranieri e le bolle d'aria dal liquido che tien sospesa la vernice. Scorgesi pure poco discosta una bottiglia, che contiene l'aceto che si aggiunge al bagno di vernice. P è la spatola o pala colla quale si agita il liquido dei tini per conservarlo omogeneo. Le due operaie C e D rimendano oggetti già verniciati: la prima togliendo l'eccedenza della vernice col raschiarla col mezzo d'un coltello: la seconda togliendo con una spazzolina la vernice da alcuni tratti d'un vaso che debbono andarne esenti, ed applicando col pennello la vernice sui punti che non ancora la ricevettero. Perciò essa ha presso di sè una tazza con alquanto del liquido stesso dei tini, in cui essa intinge all'uopo un pennello.

§ 1654. — **Cottura della porcellana.** — La cottura di questo genere di terre si fa entro forni cilindrici, a focolari laterali, coi quali si può produrre una elevatissima temperatura. Per lo più due sono i compartimenti, dei quali uno per la cottura dei pezzi già coperti di vernice, l'altro pei pezzi non verniciati (*dégourdi*). Talvolta fannosi i forni a tre piani; egli è sempre nel superiore, in cui la temperatura riesce meno elevata, che fassi la cottura, che prepara i pezzi a ricevere la vernice.

Nella costruzione dei forni da porcellana deve porsi ogni studio perchè il calore si distribuisca regolarmente a tutti i pezzi che compongono la carica: si ottiene questo risultamento col moltiplicare i focolari, e porli simmetricamente intorno al forno, sparpagliando la fiamma mercè di moltiplicate aperture, di cui va provveduto ciascun focolare (alandiere), e disponendo nel vôlto dei compartimenti sovrapposti molte aperture, le quali ripartiscano la fiamma, che dall'un di essi passa in quello che gli sta sopra.

Il combustibile che si adopera in questi forni è sempre il legno, ben secco, tagliato a pezzi piccoli, il quale arde prontamente e con fiamma chiara e vivace. Meno acconci a quest'uso sono i combustibili fossili; il litantrace fu impiegato con buon esito quanto alla pro-

duzione del calore: ma le porcellane riescono facilmente macchiate.

Il forno, che descriveremo qui brevemente, è a tre piani, quale si è costruito nella manifattura di Sèvres sotto la direzione del signor A. Brongniart. La figura 450 ne mostra l'esterno aspetto, la figura 451

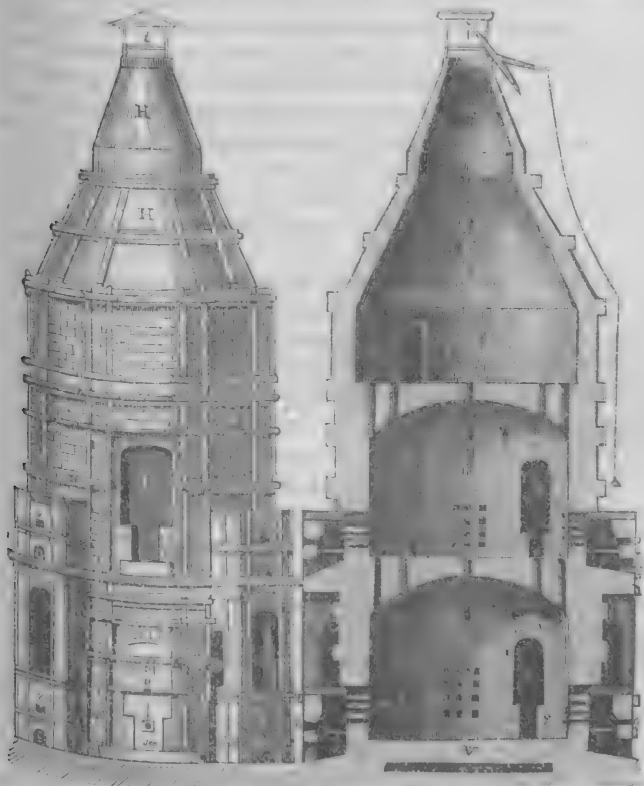


Fig. 450 Fig. 451

lo spaccato verticale. Nella prima figura vedesi con quale artifizio e congegno di spranghe e di lastre di ferro siano tenuti in sesto i materiali, dei quali il forno è composto: i mattoni, dei quali sono costituite le pareti sue, sono refrattarii. La difficoltà di tenerli in sito di-

pende dall'effetto diverso che il calore produce sovr'essi ristringendoli, e sovra le lamine di ferro allentandole.

Il forno essendo a tre compartimenti porta due ordini di alandieri, dei quali si scorge lo spaccato nella figura 451. G è la loro graticola, sotto cui trovasi il ceneraio, e sopra il focolare *f*, in cui si carica il combustibile. Di fronte al focolare sono praticate parecchie aperture *gggg*, per le quali la fiamma del combustibile entra nell'area del forno, il quale serve a se stesso di cammino. Le aperture cc simmetricamente disposte nei vôlti dei due compartimenti L ed L', danno passaggio alla fiamma, e regolarmente la distribuiscono nelle aree dei medesimi compartimenti, ed in quella del compartimento superiore L''. HH è una cupola che superiormente compie il forno, e si termina in un breve cammino *t*, che si chiude a volontà mercè una porticina o registro, che si muove con una corda cadente, ed alla mano di chi dirige l'andamento del forno. Durante il fuoco si carica il combustibile negli alandieri, e si tengono chiuse l'apertura *o* del focolare, e quella che le sta sotto, e che corrisponde al ceneraio.

Ciascun compartimento è munito di ampia porta PP, per la quale si fa il caricamento degli oggetti da cuocersi. Durante la cottura queste aperture stanno chiuse da muratura. Egli è in quest'ultima che si praticano piccole aperture *mm* (fig. 450), per le quali si introducono nell'area del forno mostre di porcellana, le quali estratte ad epoche varie del lavoro del forno, indicano il punto a cui la cottura è pervenuta, e servono di testimonio di quanto è avvenuto nei pezzi che costituiscono la carica.

§ 1655. — La porcellana non è terraglia a cui si possa applicare il fuoco direttamente. Un rapido ed immediato riscaldamento vi produrrebbe facilmente guasti di fratture, fessure, contorcimenti, che vogliensi evitare. Si aggiunge che la vernice, di cui essa si copre, riuscirebbe troppo facilmente guasta quando essa fosse tocca dalle ceneri del combustibile, le quali sono trascinate nel forno dalla corrente d'aria piuttosto forte, che si stabilisce negli alandieri. Egli è per ciò che gli oggetti da cuocersi si rinchiudono entro cassette (*cazettes*). Già abbiamo detto, discorrendo delle maioliche, essere questi ordigni custodie di terra refrattaria, destinate a proteggere gli oggetti da cuocersi, ed a rendere uniforme la diffusione del calore. La buona natura delle terre, il poter esse resistere a fortissimo calore senza guastarsi, è per la cottura delle porcellane condizione di grandissimo momento.

giacchè qui la temperatura vuole essere elevata a grado superiore assai a quello che serve per la cottura delle altre terraglie. Scegliesi pertanto un'argilla delle più pure, e refrattarie, e si mesce e si impasta con una conveniente proporzione di cemento, ossia argilla plastica già cotta: al qual fine serve molto acconciamente la pasta stessa delle cassette già adoperate e cotte per l'uso, che si triturano in polvere, di cui si fanno tre sorta, col passarla attraverso a setacci di tela metallica, a maglie più o meno strette. La proporzione che si trovò la migliore nella fabbrica di Sèvres corrisponde ad

Argilla cruda	4 parti
Cemento	6 »

Giova impiegare un miscuglio di cemento a grana fina, o di cemento a grana grossa (1).

La forma delle cassette varia assai, secondo le circostanze, nè qui vogliamo entrare in troppi particolari a questo riguardo: daremo qui solo in una figura rappresentato il modo col quale si incassano, ad esempio, i piatti non molto incavati: *tt* (fig. 452) sono altrettanti cerchi, il cui orlo superiore sporge alquanto nell'interno loro, e serve d'appoggio alle lastre incavate *ii*, delle quali ciascuna è sostegno ad uno dei piatti. Sull'orlo superiore di questi sostegni si appoggia ancora una seconda lastra incavata, su cui si appoggia un altro piatto che resta così compreso tra la lastra che lo sostiene e la superficie inferiore del sostegno *ii* che le sta immediatamente sopra. Il cerchio inferiore che poggia sul pavimento del forno è compiuto da una lastra orizzontale e piana P. L'ispezione della figura mostra chiaramente come ciascuno

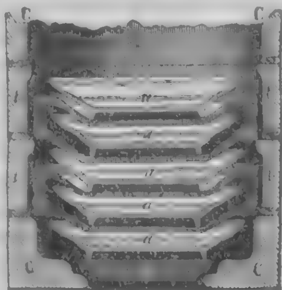


Fig. 452

(1) Se ne prepara di tre numeri col farlo passare attraverso a setacci di maglie più o meno fitte.

Pel nº 1, il più fino, si adopera un setaccio di cui la tela contenga 196 maglie per cent. quadrato; pel nº 2 (mediocre) un setaccio che abbia 16 maglie; e pel nº 3, uno che ne abbia 4. Giova mescolare il primo cemento col terzo.

dei piatti che vi si contengono sia in tutto isolato, e non tocchi le pareti della cassetta che per l'orlo del súo fondo, che è alquanto sporgente.

La forma delle cassette, ed il modo col quale gli oggetti debbono inchiudervisi e sostenervisi, perchè durante la cottura non si sformino, variano assai, dipendentemente dalla forma degli oggetti da cuocersi. Ad ogni modo, precauzione da seguirsi sempre ed inevitabilmente si è che le parti dei pezzi verniciati che debbono trovarsi in contatto coi sostegni vengano private di vernice, perchè non avvenga aderenza. Oltreciò tra i punti di contatto di questi e quelli ponsi alquanta materia argillo-sabbiosa.

Il caricamento del forno è cosa di molta importanza, e da cui dipende in gran parte la buona riuscita della cottura. Perciò è mestieri che le cassette si dispongano nel forno simmetricamente. Le cassette sovrapposte le une alle altre debbono formare colonne perfettamente verticali, le quali vogliono inoltre essere collocate in guisa che il passaggio della fiamma tra esse non venga impedito.

Si lutano insieme le cassette sovrapposte col mezzo di una pasta composta di argilla plastica 30 parti e sabbia quarzosa 70 parti. Questa convenientemente malassata e battuta si conforma in cilindretti di 1 a 3 cent. di diametro (*colombins* dei Francesi), i quali si adagiano sull'orlo superiore di ciascun cerchio (*t t* fig. 452) prima di collocarvene sopra un altro. La cedevolezza della pasta permette di comprimerla nell'adagiare i cerchi, e di dare ai sostegni la perfetta orizzontalità.

Le colonne così formate dalla sovrapposizione delle cassette, si tengono in sesto col mezzo di appoggi che si frappongono tra l'una e l'altra colonna (*accots* dei Francesi); e questi sono pezzi di cassette già rotte posti di traverso, ed uniti alla superficie esterna delle cassette col mezzo di alquanto luto. Pel collocamento delle cassette sul fondo o pavimento del forno, si cuopre questo con un letto di sabbia.

È necessario altresì aver avvertenza di collocare in vicinanza degli alandieri quelle cassette che contengono pezzi i quali, per la loro forma, meno soffrono dal calore intensissimo della fiamma diretta; la cui violenza d'altronde vuol essere moderata col coprire la faccia delle cassette rivolta verso il fuoco con lastre di terra refrattaria. Nel centro del forno, dove perciò meno violenta si fa sentire la forza del calore, si collocano le cassette, le quali contengono oggetti di grandi

dimensioni, che pel loro peso si sformerebbero facilmente se venissero a sentire troppo forte riscaldamento.

Il caricamento si fa allo stesso modo pei pezzi che si cuociono senza vernice (*dégourdi*), e che si collocano nel compartimento superiore L″ del forno (fig. 451, pag. 599); tali oggetti non esigono tante precauzioni, giacchè per la mancanza di vernice essi non sono tanto disposti ad aderire gli uni cogli altri (1). Fatta la carica, si chiudono le porte P P (fig. 451) con un muricciuolo di mattoni grossi, a cui si dà la spessezza di 6 decimetri. Non si adopera malta, e solo se ne otturano le linee di combaciamento con terra argillosa. Egli è in questo muro estemporaneo che praticansi i traguardi (*visières*), i quali si muniscono esternamente di una lamina di vetro, mercè cui si può osservare nell'interno del forno, e conoscere l'andamento e l'aspetto della fiamma.

§ 1656. — Già dicemmo che il combustibile che si adopera nei forni a porcellana è il legno. Due periodi si distinguono nella cottura della porcellana: il piccol fuoco ed il gran fuoco. Nel primo, che dura 15 ore nei forni di Sèvres, si bruciano ceppi di legno di pioppo o betula d'un decimetro di lato: questi si gettano nell'alandiere dalla bocca sua superiore, che poi si chiude imperfettamente col mezzo di una lastra di ferro; il tirante si fa per mezzo dell'apertura inferiore del focolare. Quando il fuoco è già molto attivo, si toglie la lastra di ferro, si riempie l'alandiere di pezzi di legno (pioppo o betula) di 3 o 4 cent. di grossezza; il tirante d'aria si stabilisce per gl'interstizii che trovansi tra i pezzi di legno. Non si solleva dagli alandieri nè fiamma nè fumo. Tutti i prodotti volatili sono arsi e trascinati nel forno, dalla cui bocca non esce pur traccia di fumo.

Per giudicare dell'andamento della cottura, si esplorano alcune lastrelle di porcellana coperte di vernice, che s'introducono in cassette a tal fine destinate.

§ 1657. — Quando la cottura è pervenuta a compimento, si lascia il forno a raffreddarsi lentamente per otto giorni (Sèvres). Poi si rompono i muricciuoli che chiudono le porte: per queste penetra ancora l'aria esterna tra le colonne di cassette, e ne abbassa la temperatura. La

(1) Insieme colle porcellane non verniciate si cuociono nel compartimento superiore del forno le cassette, e gli astucchi, che debbono poi servire pel caricamento delle porcellane verniciate nei compartimenti inferiori.

lentezza nel raffreddamento è condizione essenziale, perchè si eviti la rottura delle cassette. D'altronde la porcellana di cui così lentamente si abbassa la temperatura riesce in certo modo ricotta, e perciò meno alterabile da variazioni di temperatura. Vuotansi con riguardo le cassette, e se tra queste alcuna si rinviene che siasi fessa, non si rigetta, ma sì con una funicella si lega perchè un'altra volta si possa ancora farne uso.

Gli oggetti tolti dalle cassette sono fregati con una materia dura, friabile tuttavia (grès artificiale) in quelle parti che furono a contatto coi sostegni, e ciò per istaccarne la sabbia fattasi aderente.

Se qualche grano di materia delle cassette caduto sulla superficie di un pezzo ne deturpasse l'aspetto, lo si toglie col fregamento di un corpo duro, consumandolo su d'una ruota di grès o di porcellana, girante con grande velocità. Egualmente si puliscono con fregamento di tal natura le basi d'appoggio dei vasi, dei piatti, ecc., le quali senza ciò sarebbero aspre, righerebbero i mobili, ecc. Dopo le ruote di grès o di porcellana, si adoprano ruote di piombo coperte di smeriglio per dare uniformità alla superficie consumata, e finalmente si compie la pulitura con una ruota di legno bianco coperta di tripoli in polvere.

§ **1658**. — Qualità che si apprezzano negli oggetti di porcellana sono le seguenti: pasta dura, solida, impermeabile ai liquidi ed all'aria, anche quando non fosse coperta di vernice; traslucidità lattea; potenza di reggere a cangiamenti di temperatura anche rapidi, senza rompersi; vernice brillante, talmente dura da resistere al fregamento del ferro e dell'acciaio: tinta eguale e senza macchie; vernice uniformemente fusa e distesa in velo regolarmente liscio, senza punte o grani od ondulazioni. Regolarità e nitidezza dei contorni e dei tratti conservata, tanto nei rilievi quanto negli incavi. Leggerezza e sottigliezza delle pareti dei vasi, proporzionata tuttavia agli usi di questi.

Il pregio delle porcellane si accresce poi grandemente quando l'artefice, guidato dal sentimento del bello, le adorni e le fregi con rilievi, con indorature e con colori saggiamente applicati, i quali su questa maniera di terre prendono la più elegante apparenza che dir si possa.

§ **1659**. — **Porcellana tenera**. — Sotto il nome di porcellana tenera (*porcelaine tendre* dei Francesi, *fritte porzellan* dei Tedeschi) si comprendono prodotti dell'arte ceramica, i quali, per dir vero.

non hanno colla vera porcellana altro di comune che l'apparenza, giacchè se ne distinguono radicalmente per una notevole fusibilità della materia che li compone, la quale si strugge ad una temperatura assai inferiore a quella a cui resiste la porcellana di cui ci siamo occupati nei paragrafi precedenti. La vernice inoltre che copre la porcellana tenera non ha la durezza della vernice feldspatica della porcellana vera, e si riga dall'acciaio.

Si distinguono due varietà di questa maniera di porcellana: la naturale inglese, e la artificiale francese.

La prima si compone di ceneri d'ossa e di un fondente; la vernice contiene ossido di piombo e borato di soda; la seconda è una massa vetrosa, non contenente silicato d'allumina; la sua vernice è piombifera, ma più dura di quella della porcellana tenera inglese.

Non ci stenderemo molto sopra la fabbricazione di questi prodotti, dei quali l'importanza è assai minore al presente che pel passato.

§ 1660. — *Porcellana tenera inglese* (*Iron stone cina* degl'Inglesi). — Le materie prime che si adoprano nella fabbricazione di questa porcellana sono analoghe a quelle che servono per la maiolica fina: il *caolino argilloso di Cornovaglia* (*cornish clay*), il *caolino sassoso* e *pegmatite alterata* (*cornish stone*), il *fosfato di calce delle ossa*, bruciate a puntino perchè riescano prive di materia carbonosa. Alle quali materie si aggiungono l'argilla plastica, la silice piromaca calcinata, la sabbia quarzosa.

La vernice si compone di borato di soda purissimo, di minio, carbonato di soda (*flint-glass*) o cristallo piombifero.

Le materie, delle quali si compone la pasta della porcellana di cui discorriamo, sono preparate colla macinazione, nella stessa guisa che praticasi per le altre porcellane o per le maioliche. Alla pasta ancora troppo sciolta si dà la consistenza voluta col riscaldamento che ne evapora l'acqua.

Questi materiali sono talvolta convertiti in fritta. Così si prescrivono le seguenti composizioni:

Fritta n° 1.

Caolino sassoso (*cornish stone*)	40
Silice	28
Da riportarsi . .	68

Riporto	68
Carbonato di soda cristallizzato	20
Borato di soda	7
Ossido di stagno	5
	100

Pasta in cui si adopera la fritta precedente:

Caolino argilloso	33
Argilla plastica	45
Caolino sassoso (detto *granito*)	7,5
Silice	3
Fosfato di calce (ossa calcinate)	52
Fritta n° 1	7
	147,5

Fritta n° 2.

Sabbia silicea	33
Fosfato di calce	65
Potassa	2
	100

Per fare la pasta della porcellana (1), si aggiungono a

Fritta n° 2, parti	100
Caolino	21 a 22

Nella seguente composizione gl'ingredienti non sono convertiti in fritta. Essa serve per quel genere di porcellana che dicesi *pasta secca* (*pâte sèche* dei Francesi, *Dry body* degl'Inglesi).

Caolino	18
Caolino sassoso (detto *granito*)	50
Fosfato di calce	29
Porcellana cotta	3
	100

(1) È questa specialmente destinata ad oggetti di scoltura e di ornamenti in rilievo.

A questa mistura si aggiunge altrettanto di questa medesima pasta residua dal lavoro del tornio sopra oggetti già precedentemente fabbricati.

Si lavorano le paste, le quali d'altronde sono notevolmente plastiche, nella maniera medesima con cui dicemmo lavorarsi la porcellana dura, cioè al tornio, con modelli o stampi, per colatura, ecc.

§ **1661**. — La vernice di queste porcellane ha varie composizioni. Ne citiamo una di St-Amans:

Feldspato	48
Silice o sabbia quarzosa	9
Borato di soda non calcinato	22
Vetro piombifero (*flint-glass*)	21
	100

Queste materie si convertono in fritta, e dopo averle triturate sottilmente, loro si aggiungono da 11 a 12 parti di minio.

Per la pasta detta *Dry-body* (vedi più sopra) si adoprano le seguenti composizioni:

N° 1. Caolino sassoso	20
Silice	17
Borato di soda	19
Flint-glass	11,5
Carbonato di soda cristallizzato	6,5
Minio	23
Ossido di stagno	2,5
Smalto azzurro	1
	100,5

N° 2. Caolino sassoso	34
Creta	17
Silice	15
Borato di soda	34
	100

Della quale composizione si prendono parti 69 e vi si uniscono

Caolino sassoso	. . . .	10
Carbonato di piombo	. . . .	21

Si distinguono queste vernici per un aspetto vetroso, superficie liscia e brillante; più dure che, in generale, le vernici piombifere, cedono esse in durezza alla vernice stannifera delle maioliche (1).

L'applicazione di queste vernici si fa come per le porcellane comuni per immersione.

La cottura è qui ancora doppia, in biscotto cioè, ed in vernice.

Usansi pure per questi oggetti le cassette di terra refrattaria.

La cottura si eseguisce in forni identici a quelli nei quali si cuoce la maiolica fina (§ 1637).

La cottura del biscotto dura 50 ore: quella dei pezzi in vernice da 17 a 20 ore (varia tuttavia la durata della cottura dall'una all'altra officina).

Questa porcellana riceve i medesimi adornamenti che si applicano sulla porcellana dura.

§ **1662**. — *Porcellana tenera artificiale* o *francese* (porcellana vetrosa). — Questa porcellana fu la prima che si fabbricasse nell'officina di Sèvres, presso Parigi, prima che vi s'introducesse la porcellana dura o cinese; giacchè ignoravasi in allora che il suolo francese contenesse terre che si prestassero alla fabbricazione di questa maniera di prodotti; tentavasi pertanto di far mescolanze di materie diverse che dessero una pasta a cui la cottura impartisse, se non tutte, almeno

(1) Vernice per porcellana tenera, di Rose di Coalporte.

Feldspato roseo	. . . .	44
Sabbia	. . . .	8
Caolino	. . . .	5
Borace	. . . .	28
Potassa e soda	. . . .	10
		95

Queste materie si fondono in fritta e quindi si uniscono a

Borato di soda	. . . .	3
		98

le più essenziali qualità della vera porcellana, ed ecco quale è la composizione che diede i migliori risultamenti:

Nitro fuso (detto *cristallo minerale*) . .	22,0
Sale marino	7,2
Allume	3,6
Soda d'Alicante	3,6
Gesso (di Montmartre)	3,6
Sabbia di Fontainebleau	60,0
	100

Queste materie mescolate si univano in una fritta, che si triturava in polvere sottile, poi si lavava con acqua bollente, indi se ne formava una pasta, a cui si dava corpo e plasticità coll'aggiungervi creta e marna nelle proporzioni seguenti:

Fritta	75
Creta bianca	17
Marna calcare	8
	100

La marna era sottoposta a levigazione, per cui si depurava dalle materie straniere. Variando la proporzione di questa, davasi alla pasta maggiore o minore durezza (resistenza al fuoco). A dar maggiore plasticità alla pasta univasi una conveniente proporzione di sapone nero e di colla.

Conformavansi per lo più gli oggetti entro stampi; poi seccati si terminavano al tornio. Era questa una operazione insalubre assai, per la polvere siliceo-salina che si spandeva per l'aria e veniva respirata dagli operai, che venivano presto a soffrirne gravi danni. Gli oggetti terminati ponevansi ben secchi a cuocere, inchiusi entro cassette, muniti di opportuni sostegni perchè non avvenisse alterazione nella loro forma, cosa facile per la fusibilità della loro pasta (1). Una prima cottura li riduceva a biscotto: la pasta acquistava durezza e translucidità; la diminuzione di volume da quella del modello era

(1) Il forno che adoperavasi per cuocere questi prodotti ceramici avea molta analogia coi forni a maiolica.

di $^1/_7$. Sugli oggetti cotti a biscotto si applicava la vernice non per immersione, ma per ispersione. La vernice si componeva di materie più fusibili che la pasta, le quali si convertivano una prima volta in fritta, poi polverizzata questa, nuovamente si fondevano, per essere una seconda volta polverizzate. Ecco la composizione della vernice di cui discorriamo:

Litargirio	38
Sabbia silicea calcinata (1)	27
Silice calcinata	11
Carbonato di potassa	15
Carbonato di soda	9
	100

§ **1663**. — *Porcellana tenera artificiale comune.* — La pasta di questa porcellana ha per base un misto di silicato d'allumina e carbonato di calce, a cui si aggiunge un fondente col cui mezzo si determina la semivetrificazione della pasta, a cui in tal maniera si dona la semitrasparenza. In una delle officine francesi, nelle quali si fabbricò questa maniera di porcellana (2), si componeva la pasta in questo modo: facevasi dapprima una fritta con

Soda di Alicante	p. 2
Sabbia grigia	» 7

poi facevasi mescolanza di

Fritta precedente	p.	100
Argilla marnosa	»	da 9 a 12
Creta (carbonato di calce)	»	9

La composizione della pasta così preparata, risultò dall'analisi di Berthier come segue:

(1) Di Fontainebleau.

(2) Quella di St-Amand-les-eaux, presso Valenciennes.

Silice	75,3
Allumina	8,2
Calce	10,0
Alcali [soda e potassa (1)]	5,0
Perdita	1,5
	100

Gli oggetti si fabbricano col modellarli entro stampi: questo modo di lavoro è conseguenza della poca tenacità della pasta, a cui dava qualche maggior grado di plasticità l'addizione di alquanta orina. Fabbricansi pure oggetti di questa porcellana col metodo della colatura (§ 1651); in tal caso giova aggiungere alla pasta resa liquida (*barbotine*) 3 % di carbonato di potassa: compionsi gli oggetti seccati, col tornirli. Gli operai si guarentiscono dal danno che potrebbe loro cagionare il polviscolo che si solleva in questa operazione, col tenere dinanzi alla bocca una tela od una spugna umida.

Gli oggetti si cuociono chiusi entro cassette di terra refrattaria. Il forno ha analogia con quello delle porcellane dure a parecchi piani, e ad alandieri laterali.

La vernice di queste porcellane si compone di

Sabbia quarzosa	16
Minio	28
Borato di soda	4
Nitro	1
Alquanto ossido di cobalto.	

Queste materie si fondono in fritta: la massa così ottenuta è polverizzata, poi bagnata con aceto. La porosità della porcellana già assoggettata ad una prima cottura (*dégourdi*) permette di applicare la vernice suddetta col metodo dell'immersione.

Questa maniera di porcellana ha poca transluciditá; la sua tinta è bianco-giallastra. Essa possiede una notevole tenacità, e resiste ad urti anche alquanto gagliardi senza rompersi (2).

(1) La potassa non è indicata come materia a disegno aggiunta alla pasta; essa deriva probabilmente dall'argilla o dalla sabbia, la quale può essere mista con grani feldspatici.

(2) La fabbricazione delle porcellane non è, per quanto io mi sappia, rappre-

§ **1664. — Applicazione di colori e di metalli sulla porcellana.** — I colori che si applicano sulla porcellana per adornarla e fregiarla, debbono essere di tal natura che il calore ve li fissi per un procedimento di vetrificazione: egli è per ciò che tali colori diconsi *vetrificabili*. Talvolta la materia colorante riesce per se stessa infusibile; essa è tuttavia mista ad un fondente o, diremmo, veicolo, il quale vetrificandosi la fissa tuttavia permanentemente.

I colori che si applicano sulla porcellana debbono resistere senza alterarsi ad elevata temperatura; aderire alla superficie su cui vengono applicati, prendendo un aspetto vetroso; riuscire inalterabili dall'aria, dall'acqua, ecc.; ed inoltre, come le vetrine e gli smalti, avere tale dilatabilità che per alternative di temperatura non si stacchino dalla superficie su cui si fusero. La loro fusibilità deve sempre essere maggiore di quella dell'excipiente, o fondo, su cui essi debbono fissarsi. Non è a dirsi che anche un certo grado di durezza meccanica si richiede in tali colori, affinchè il fregamento non li distrugga.

Distinguonsi i colori in *teneri*, i quali si fissano al calore dolce di un forno a muffola; in *duri*, che richieggono una temperatura superiore per fissarsi (*demi-grand feu*), ed in colori a *gran fuoco*, che es-

sentata in questo momento in Italia che da due stabilimenti: uno è quello grandioso assai di Doccia presso Firenze, eretto ed attivato già fin dal 1740 dai marchesi Ginori, ed ancora al presente proprietà di questa patrizia famiglia che continuò l'opera del primo fondatore, ampliando e perfezionando la fabbricazione delle porcellane toscane. L'altro è quello di Torino, che fu già proprietà dei signori Dortu e Richard, ed ora appartiene ai signori fratt. Imoda che a quelli successero. Sembra che la maggior parte delle terre da porcellana che in tale officina si adoperano provenga dall'estero. Feldspati e caolini si trovano tuttavia nei terreni svariati che costituiscono il nostro suolo. Ricorderemo qui i feldspati che abbondantissimi s'incontrano nelle montagne granitiche di Baveno. Rammenteremo qui il fatto storico che il dott. Gioannetti, altra volta prof. di chimica in Torino, fu direttore di una fabbrica di porcellana ch'era stata stabilita in Vinovo presso Torino; che in quella fabbrica s'impiegava nella fabbricazione accennata, tra gli altri ingredienti, l'idrocarbonato di magnesia di Baldissero (Canavese); che le porcellane del Gioannetti, se non aveano il pregio di una rara bellezza, erano tuttavia pregevoli assai per la loro durezza (resistenza a temperature anche molto elevate). Le porcellane delle quali abbiamo fatto cenno in questa nota appartengono tutte alla categoria delle *dure*.

gono, per la loro fissazione, la temperatura della cottura della vernice. Le due prime maniere di colori si applicano sulla porcellana già verniciata; gli ultimi si uniscono alla vernice stessa, ovvero si applicano sott'essa, e cuocionsi contemporaneamente alla medesima.

Le basi dei colori che si applicano sulla porcellana sono ossidi metallici, isolati o salificati. Ad essi si unisce un fondente; la natura di questo varia sensibilmente nei casi diversi, secondo la natura del colore. La maniera di comportarsi del fondente non è sempre la stessa; talvolta esso si fonde in un silicato vetroso coll'ossido colorante; tal'altra esso solo (il fondente) si fonde ed involge l'ossido non vetrificato e lo fa aderire alla superficie della porcellana.

Non entreremo in troppi particolari su questo argomento, e ci limiteremo a dirne le cose principali, rimandando per maggiori schiarimenti all'opera speciale di Brongniart sull'*Arte ceramica*, alle Memorie del sig. Salvetat sui colori adoperati per la decorazione della porcellana. Osserveremo qui di passaggio che gli ossidi metallici che servono alla colorazione delle porcellane sono già stati quasi tutti accennati come impiegati a tingere e dipingere i vetri (§ 1574 e seg.), e che le gradazioni di colori che essi producono sulle porcellane possono egualmente moderarsi e variarsi col mescolare varii ossidi che si temprano reciprocamente gli effetti loro producendo tinte secondarie.

§ 1665. — Gli ossidi che s'impiegano isolati sono:

1° L'*ossido di cromo* Cr^2O^3 preparato vuoi per via umida (precipitazione del sesquiossido di cromo dai suoi sali), vuoi per via secca (calcinazione del cromato di mercurio; calcinazione del bicromato di potassa; fusione del bicromato di potassa con solfo, § 1033). Le tinte che si ottengono coll'ossido di cromo sono tutte verdi.

2° Il *sesquiossido di ferro* (Fe^2O^3) lo si prepara per lo più scomponendo per l'azione del calore il solfato di protossido di ferro (vetriolo verde); il prodotto è quello che si conosce sotto il nome di *colcotar* o *rosso inglese*.

Si prepara pure lasciando soluzione di solfato di protossido di ferro lungo tempo esposta all'aria, raccogliendo il precipitato e lavandolo accuratamente (1) (§ 780).

(1) Questo precipitato è, secondo Brongniart, pretto idrato di sesquiossido di ferro.

I colori che si ottengono col sesquiossido di ferro solo sono il rosso, il bruno, il violaceo, e molte gradazioni intermedie. Se mescolato con gli ossidi di manganese, di cobalto, di zinco, esso dà le tinte nere, bigie, sepia, bruno-giallo, ecc. A grande fuoco le tinte del sesquiossido di ferro possono alterarsi a cagione della sua conversione in protossido, che si combina coll'acido silicico, in silicato o verde e quasi incoloro.

3° L'*ossido di uranio* (1). Le tinte che esso produce sono gialle. Dev'essere esente da rame, piombo, ecc.

4° Gli *ossidi di manganese*, ossia il *biossido naturale* (MnO^2), e l'ossido intermediario che dicesi *ossido rosso* (Mn^3O^4) (§ 659 e seg.): le tinte che essi producono sono violacee o nere.

5° L'*ossido di zinco*. Può servire quello che si prepara per via secca: meglio serve quello che si ottiene calcinando il carbonato preparato per precipitazione da una soluzione di un sale di zinco puro. Quest'ossido dev'essere esente da ferro, piombo, bismuto, ecc. (§ 687). Incoloro di per sè, l'ossido di zinco si unisce con vantaggio ad altri ossidi coloranti, come nella composizione dei verdi, dei gialli, dei bruni, degli azzurri, ecc.

6° L'*ossido di cobalto* fornisce le tinte azzurre. Adoprasi ora l'ossido di cobalto puro, ora l'ossido unito ancora ad acido arsenico ed a silice, ovvero anche l'arseniato di cobalto.

7° L'*acido antimonico* unito alla potassa (antimoniato di potassa) (§ 965), ovvero l'antimoniato di piombo detto *giallo di Napoli* (§ 967). Con questi preparati si ottengono le tinte gialle, dal giallo chiaro canarino al giallo ranciato. Quest'ultima tinta si produce mescolando l'acido antimonico al sesquiossido di ferro. Pei gialli chiari si mesce l'acido antimonico con ossido di zinco.

8° Gli *ossidi di rame*. Adopransi tanto il sott'ossido quanto il protossido (§ 910 e seg.). Come pei vetri, così per le porcellane questi ossidi si adoprano a produrre tinte rosse (sottossido) o tinte verdi (protossido).

9° L'*ossido di stagno* (SnO^2). Quest'ossido non ha proprietà colorante: fondesi colle materie vetrificabili in uno smalto bianco

(1) Abbiamo fatto cenno di quest'ossido in una nota a pag. 493 come di materia impiegata a tingere i vetri in giallo: la colorazione delle porcellane con questo medesimo ossido riposa sul medesimo principio.

(§ 830); si mesce ai fondenti per ottenere fondi bianchi. Adoprasi unito con ossido di piombo (calcina). Per ciò fondesi piombo in un recipiente di terra refrattaria aperto per guisa che l'aria il lambisca liberamente: poi quando il metallo è fuso vi si aggiunge a piccole porzioni lo stagno che vuolsi con esso ossidare, agitando il miscuglio e tenendolo a tal temperatura che determini la fissazione dell'ossigeno atmosferico sui due metalli, i quali si convertono in una polvere gialla. A vece dei due ossidi così ottenuti usasi con vantaggio uno smalto bianco già preparato e quale trovasi in commercio, a cui si unisce se fa d'uopo una conveniente proporzione di ossido di piombo ed alcali.

10° L'*ossido d'iridio* (1). Quest'ossido s'impiega per ottenere colori neri.

§ 1666. — *Ossidi in combinazione*:

1° Il *cromato di protossido di ferro*. Si prepara precipitando una soluzione di cromato neutro di potassa con una soluzione di pretto solfato di protossido di ferro. È questo composto (se pure non è un miscuglio di sesquiossido di ferro e sesquiossido di cromo) impiegato nella pittura sulla porcellana. Al forte calore della cottura, esso dà un bel colore bruno che non si potrebbe ottenere col solo sesquiossido di ferro.

2° Il *cromato di barita*. Precipitato che si ottiene scomponendo reciprocamente il cromato neutro di potassa ed un sale di barita. È di colore giallo: applicato sulla porcellana con un fondente fornisce una tinta gialla elegante.

3° Il *cromato di piombo*. La preparazione di questo sale fu già descritta (§ 1047 e seg.). Le varietà di questo prodotto che si trovano in commercio non possono servire, giacchè sono impure per l'aggiunto di solfati di calce, di piombo e di barita.

4° Il *cloruro d'argento*. Già fu detto della sua preparazione e della sua applicazione alla colorazione dei vetri (§§ 1130 e 1580). Serve nella pittura sulla porcellana pei colori di carmino e di porpora d'oro.

Per la pittura sulla porcellana è indispensabile che questo preparato

(1) È questa la prima occasione in cui ci tocca di accennare all'iridio come a metallo applicabile all'industria. L'ossido d'iridio è impiegato da poco tempo nella fabbricazione dei colori per la porcellana. L'iridio è un metallo che accompagna il platino nel suo minerale. Per le sue proprietà e per la preparazione del suo ossido, si consultino i Trattati più estesi di Chimica.

sia affatto esente da rame; se non si adopera immediatamente, fa d'uopo conservarlo nella oscurità.

5° La *porpora d'oro* o *porpora di Cassio*. Della preparazione di questo composto, della sua composizione e della sua applicazione alla pittura e colorazione del vetro già dicemmo ai §§ 1209, 1577 e seg. Dicemmo che è necessario far reagire con una dissoluzione di cloruro d'oro una mescolanza di protocloruro e di bicloruro di stagno.

Diamo qui ancora il procedimento di preparazione consigliato e seguìto da Brongniart.

Si fa, al momento d'impiegarla, un'acqua regia con

Acido cloridrico ordinario	parti	16,8
Acido nitrico a 36° A	»	10,2

In 9 grammi di tal miscuglio si disciolgono gr. 0,500 d'oro fino; quando la dissoluzione è compiuta, si aggiungono al liquido 14 litri d'acqua. La soluzione riesce così appena colorata in giallo di paglia.

D'altra parte, in 18 gr. della medesima acqua regia, a cui si aggiunsero 3 a 5 gr. d'acqua, si pongono a reagire 3 gr. di stagno fino ridotto in lamelle sottili. Il vaso in cui si opera si tiene fresco. La dissoluzione ha luogo in 4 ore di tempo. Si decanta limpido il liquido, il quale poi si versa a gocce a gocce nella dissoluzione d'oro. Producesi immediatamente il precipitato di porpora, che si lava quindi con acqua bollente: il prodotto ha un colore di vino rosso vecchio.

6° Le *terre d'ombra* o di *Siena*, le *ocre gialle* o *rosse*. Di questi prodotti naturali, di composizione svariata, l'uso può riuscire giovevole: è necessario sempre prepararle col mezzo della levigazione, operazione mercè cui si separano le parti più grossolane da quelle che come più tenui stanno più a lungo sospese nell'acqua. Queste, che sono le utili, si raccolgono abbandonando al riposo il liquido che ne è fatto torbido.

I componenti delle ocre sono la silice, l'allumina, il sesquiossido di ferro, la calce, la magnesia, l'acqua d'idratazione: la proporzione di questi ingredienti può variare moltissimo; perciò per ciascuna di esse giova adoperare fondenti in qualità ed in quantità conveniente. Evidentemente il sesquiossido di ferro è la materia loro essenziale, come colore da applicarsi sulla porcellana.

§ **1667**. — *Fondenti*. — L'ufficio dei fondenti si è di determinare la fusione della materia colorante, ed insieme della parte superficiale

del fondo, od excipiente, su cui si applicò il colore. Deve variare la natura del fondente secondo la natura del fondo che si colora, e secondo la maggiore o minore fusibilità del colore a cui esso si unisce. Servono a preparare i fondenti :

1° La sabbia o quarzo
2° Il feldspato
3° Il borato di soda o l'acido borico
4° Il nitrato di potassa
5° Il carbonato di potassa
6° Il carbonato di soda
7° Il litargirio ed il minio
8° L'ossido di bismuto.

Le composizioni dei fondenti non sono numerose, e si riducono a sette, che qui accenneremo, segnandoli ciascuno con un numero d'ordine per indicarli in seguito.

Fondente n° **1** (1).

Minio o litargirio	75
Sabbia silicea (silice)	25
	100

Fondonsi rapidamente questi ingredienti in un crogiuolo, poi la materia perfettamente liquida si cola su d'una lastra metallica. È d'uopo evitare il troppo lungo soggiorno della massa fusa col crogiuolo, che ne rimarrebbe profondamente guasto, e darebbe un prodotto contenente allumina e maggior copia di silice, povera di piombo, e perciò meno fusibile. È un silicato di protossido di piombo: la silice vi oscilla da 25 a 25,40 %, secondo che si adoperò litargirio o minio.

Fondente n° **2** (2).

Fondente n° 1	88,88
Borato di soda fuso	11,11
ovvero	99,99

(1) Detto fondente *rocaille* dai Francesi.
(2) Detto *fondente pel bigio* (*fondant au gris* dei Francesi).

Minio o litargirio	66,66
Sabbia silicea (silice)	22,22
Borato di soda fuso	11,11
	99,99

Fondente n° **3** (1).

Borato di soda fuso	55,55
Sabbia silicea (silice)	33,33
Minio o litargirio	11,12
	100,00

Fondente n° **4** (2).

Minio o litargirio	37,50
Sabbia silicea (silice)	12,50
Acido borico cristallizzato	50,00
	100,00

Fondente n° **5** (3).

Minio o litargirio	67,50
Sabbia (silice)	5,00
Acido borico cristallizzato	27,50
	100,00

Fondente n° **6** (4). Composizione di Salvetat.

Minio o litargirio	73,00
Sabbia (silice)	9,00
Acido borico cristallizzato	18,00
	100,00

(1) Detto *fondente dei carminii* (*fondant des carmins* dei Francesi).

(2) Fondente pel colore porpora (*fondant de pourpre* dei Francesi).

(3) Fondente dei colori violacei.

(4) Fondente dei verdi.

Composizione del signor Kühn a Meissen.

Minio o litargirio	73,00
Sabbia (silice)	18,00
Acido borico cristallizzato	9,00
	100,00

Per tutti i fondenti summenzionati le materie mescolate nelle dosi prescritte si fondono in un crogiuolo, poi si cola la massa liquida sopra una lastra metallica (di ferro).

Fondente n° 7 (1). — Si compone essenzialmente di *sottonitrato di bismuto*, quale si ottiene aggiungendo soluzione di nitrato di bismuto a molt'acqua (§ 898). È indispensabile che questo prodotto non contenga metallo straniero, specialmente rame, da cui il colore dell'oro riuscirebbe guasto. A questo preparato si aggiunge $^1/_{12}$ di borato di soda fuso. Per l'oro usasi per lo più, per 1 parte di metallo, da $^1/_{12}$ ad $^1/_{15}$ di fondente.

§ **1668**. — Della composizione dei varii colori ci sarebbe impossibile trattare qui per disteso. Ci limiteremo perciò ad alcuni cenni generici.

Bianco. — Si fanno i bianchi collo smalto bianco, di cui si accresce e si diminuisce la fusibilità coll'aggiungervi ora del fondente n° **1**, ora della sabbia silicea, ovvero unendo insieme parti eguali dei fondenti n° **1** e n° **2**.

Grigio. — Si ottengono col fondente n° **2**, a cui si aggiungono proporzioni variabili di carbonato di cobalto, di sesquiossido di ferro idratato e di carbonato di zinco. Si fanno grigi *teneri* col mescere al colore grigio-scuro una quantità conveniente di azzurro di cobalto, di giallo e di carbonato di zinco idratato; ovvero unendo il fondente n° **1** con azzurro, giallo e carbonato di zinco. Se al colore grigio-scuro si aggiunge un peso eguale al suo di azzurro, si ottiene un grigio-azzurrognolo.

Nero. — Questo colore può avere molte gradazioni: può, cioè, la sua tinta volgere al bigio, al bruno; può essere di nero-scuro, ecc. Si ottengono i neri col mescere al fondente pel bigio proporzioni variabili di carbonato di cobalto e di sesquiossido di ferro.

(1) Fondente delle sostanze metalliche, specialmente dell'oro.

Un nero di buona qualità si prepara con fondente pel grigio e con sesquiossido di iridio.

Azzurro. — Tutti gli azzurri che s'impiegano nella pittura e nella decorazione della porcellana si preparano coll'ossido di cobalto (carbonato) che si converte in silicato o borato. Quest'ossido è pure generalmente impiegato nella colorazione in azzurro delle altre terraglie. Può tuttavia per l'azzurro-verdognolo, detto *turquoise*, impiegarsi l'ossido di rame (protossido). Coll'ossido di cobalto si ottengono le gradazioni azzurre che diconsi *indaco*, *turquoise*, *oltremare*, *azzurro celeste*, *celeste tenero*, ecc. Il fondente n° **2** (pel bigio) si unisce a proporzioni variabili di carbonato di cobalto e carbonato di zinco.

Verde. — Due ossidi metallici servono ad ottenere queste tinte: l'ossido di cromo ed il protossido di rame. Più antico è l'uso del secondo che quello del primo; l'ossido di rame incontrasi come materia colorante verde delle terraglie egiziane, arabe, ecc. Per la pittura sulla porcellana dura usasi esclusivamente l'ossido di cromo. Le gradazioni sono il verde-azzurro (in cui all'ossido di cromo ed al carbonato di zinco si unisce alquanto carbonato di cobalto), il verde d'erba, o verde di prato, che è un miscuglio di giallo, verde ed azzurro. Questo si ottiene con una mescolanza di borato di soda, silice, ossido di piombo; ed ossidi di cobalto, di cromo, di antimonio. Il verde-scuro che si produce con l'ossido di cromo, ed il carbonato di cobalto nelle proporzioni di 75 del primo e 25 del secondo; del qual miscuglio si fondono 25 parti con 75 parti di fondente n° **3**: il verde-bruno si produce con una mescolanza di verde-scuro, e di colori bruno-gialli, o bruno-scuri, o bruno di sepia.

Pei verdi di rame, che servono per la pittura sulla porcellana che vuolsi cuocere quindi a temperatura molto elevata, si adopera l'ossido di rame (CuO).

Giallo. — Danno questa tinta i miscugli di antimonio, di potassa e di ossido di piombo. Si modifica la tinta coll'addizione di proporzioni variabili di carbonato di zinco, di sesquiossido di ferro, o di ossido di stagno. Si ottengono così le gradazioni di giallo-pallido, giallo-giunchiglia, giallo-scuro pei bruni e pei verdi, giallo-ranciato, giallo-scuro, ecc.

Usansi pure, pei gialli dei fondi, il cromato di piombo e l'ossido di uranio.

I gialli d'ocra si ottengono colla mescolanza del carbonato di zinco

con sesquiossido di ferro. Variando le proporzioni del sesquiossido si fanno le gradazioni più o meno intense.

Rosso. — Il sesquiossido di ferro è quello che esclusivamente si adopera per ottenere i colori rossi da cuocersi a non molto elevata temperatura: il *gran fuoco* altera i colori che esso produce. La tinta che si conseguisce varia secondo il metodo col quale si preparò il sesquiossido di ferro, e specialmente secondo che questo fu più o meno calcinato. Le gradazioni che derivano da quest'ossido sono il ranciato, il sanguigno, il rosso incarnato, l'incarnato tenero, il rosso carminato, il rosso di lacca, il rosso-violaceo ed il rosso-violaceo-scuro. Adoprasi il fondente pel grigio, o quello pei bianchi.

Porpora, carmino, violetto. — Tutti questi colori si producono col mezzo dell'oro, porpora di cassio. Adoprasi per essi il fondente n° **3**: puossi adoperare in sua vece un silico-borato di piombo.

Dalla tinta carmino, in cui la proporzione dell'ossido d'oro è di 12,20 %, si passa alla tinta porporina aggiungendo oro-porpora di cassio: se maggiore si fa la proporzione di questo (parti eguali in volume di porpora di cassio umida e di fondente) si ha la tinta violetta. A questi colori si aggiunge una più o meno grande proporzione di cloruro d'argento, il quale produrrebbe una colorazione gialla, e modifica convenientemente la tinta prodotta dal porpora di cassio. Se si adopera questa preparazione di per sè con un fondente opportuno, si ottiene un colore violaceo.

Possono ottenersi colori violacei senza impiego dell'oro adoperando un vetro piombifero colorato dal manganese.

Bruni-rossi e *bruni.* — Queste tinte si ottengono col mezzo degli ossidi di ferro, di manganese e di cobalto, con ossido di zinco, ridotti in fritta con un fondente, e calcinati a conveniente temperatura. I bruni possono prendere gradazioni in rosso, od imitare la tinta del legno, o quella della sepia, ecc.

§ **1669**. — I colori a muffola, detti *duri* od a *mezzo gran fuoco* (*demi-grand feu*), capaci cioè di resistere a maggior calore che i colori dei quali abbiamo fatto cenno finora, si ottengono col semplice ripiego di accrescere la proporzione di uno degli ossidi metallici che concorrono a produrli. Così se prendasi il colore grigio-scuro, e gli si aggiunga una nuova quantità d'ossido di zinco, si otterrà il grigio duro. L'addizione di giallo di Napoli può pure produrre il medesimo effetto nei colori gialli; nei colori neri l'addizione di ossido

bruno di ferro; per alcuni colori si fa addizione di parecchi ossidi ad un tempo.

§ **1670**. — I colori a *gran fuoco* son quelli i quali, come già fu detto, si cuociono alla temperatura stessa a cui si fonde la vetrina della porcellana dura (1). Essi per lo più si stendono in velo uniforme sopra una estesa superficie, onde diconsi pure *colori di fondo*.

Pochi sono i preparati che possono resistere al gran fuoco, e noi li accenniamo brevemente.

Pel nero schietto si adopera un misto di 1 parte d'ossido di uranio e 22 a 23 parti di vernice da porcellana. L'ossido d'iridio darebbe in egual condizione un nero volgente al bigio.

Il nero azzurro si produce con un miscuglio d'ossido di cobalto e d'ossido di manganese, misti ad una proporzione sufficiente di vernice da porcellana. Se su d'una superficie colorata in azzurro dall'ossido di cobalto si fa uno strato di ossido di manganese e di sesquiossido di ferro, con una conveniente proporzione di vernice, si converte la tinta azzurra in tinta nera-brillante.

Il *grigio color di fumo* si produce col cloruro di platino. Si mesce questo sale (§ 1179) ad una quantità conveniente, e variabile secondo la tinta da ottenersi, di vernice da porcellana già preparata (*barbotine*). Le tinte che emergono per la cottura sono i grigi perlati, i grigi più scuri, il color di fumo, ecc. I colori azzurri si fanno tutti coll'ossido di cobalto. L'azzurro d'indaco, che è la tinta a gran fuoco che è più pregiata, si fa mescendo da 20 a 25 parti d'ossido di cobalto puro e secco, con 80 o 75 parti di feldspato. Se l'ossido di cobalto contiene arsenico, si doppia la proporzione del feldspato: il miscuglio fatto intimo si cuoce nel forno che è destinato alla porcellana non verniciata: ottiensi così una massa agglutinata, di colore azzurro roseo, che si tritura in polvere.

L'*azzurro chiaro* (detto *bleu d'azur*) si ottiene con una mescolanza di 1 parte d'ossido di cobalto, 12 parti di ossido di zinco e 2 parti d'allumina. Questa mescolanza si applica prima della vernice.

L'*azzurro verdastro* si produce da una mescolanza di 1 parte d'ossido di cobalto, 2 parti d'ossido di cromo e 3 parti d'allumina. Fa-

(1) Nella fabbricazione delle terraglie che si cuociono a vernice a temperature non molto elevate, si adoprano pure colori i quali si fondono insieme colla vernice nell'atto della cottura.

cilmente il colore azzurro predomina sul verde. È necessario che l'ossido di cromo sia in istato di grande divisione. Ottimamente riesce una mescolanza intima d'idrato d'ossido di cobalto e di cromato di mercurio.

L'*azzurro di Turchese* (*turquoise*) è un misto d'azzurro e di verde: si conseguisce questa tinta con una mescolanza di 1 parte di verde-azzurro (vedi colore precedente) e 3 parti di carbonato di magnesia.

Il *verde smeraldo* si produce nel gran fuoco dall'ossido di cromo. Si applica di per sè sui pezzi già coperti di vernice, non ancor cotti, inspergendolo in polvere sottile sui medesimi col mezzo di un pennello dolcissimo: può pure applicarsi nella medesima maniera prima della vernice, e mescersi con essa, ed apporsi per immersione. La tinta che esso produce varia secondo lo stato di divisione in cui esso si trova, e secondo la temperatura a cui esso soggiace nella cottura.

Il *verde* misto di giallo e di azzurro, che prende il nome di *verde céladon*, pel quale furono per lungo tempo rinomate le porcellane cinesi, s'imita nel modo seguente: Si calcina al fuoco del forno da porcellana (*dégourdi*) un misto di 1 parte d'ossido di cobalto e 50 parti d'ossido di zinco; poi di questo miscuglio calcinato si prendono 750 parti e si uniscono a 250 parti di ossido di cromo. Si mescono esattamente queste sostanze, le quali si applicano nella dose suindicata, diluite uniformemente in 20 litri incirca di vernice.

Giallo di paglia. — Si ottiene coll'ossido di titanio misto a feldspato.

Il colore *roseo*, detto *isabella*, proviene dall'oro; si può produrre applicando una vernice comune da porcellana a cui siasi aggiunta soluzione di cloruro d'oro evaporata a consistenza di sciroppo, e nella proporzione di 20 a 30 grammi per 10 litri di vernice.

Il *bruno rossastro* (detto *écaille*) si conseguisce con una mescolanza di ossido di manganese 15 parti, terra d'ombra 20 parti e vernice da porcellana 65 parti. La terra d'ombra è calcinata e mescolata per triturazione agli altri ingredienti in polvere e passati al setaccio. Il miscuglio intimo è quindi fuso al gran fuoco, poi polverizzato. La polvere bruna si applica sulla porcellana. I fondi color di *bistro* si generano da una mescolanza di vernice feldspatica e sesquiossido di ferro.

Il *bruno castagno* (*marron*) esige una mescolanza di cromato di ferro ed ossido di cromo.

§ **1671. — Applicazione dei metalli sulla porcellana.** — I metalli che si applicano sopra questa maniera di prodotti ceramici sono l'oro ed il platino. È necessario che essi si trovino allo stato di massima divisione, nel quale essi hanno perduto il loro lustro, e si presentano sotto forma di polvere bruna o bigia. L'argento ed il rame sono essi pure capaci d'essere impiegati a coprire le porcellane, ma non si ricorre ad essi, perchè troppa è la loro alterabilità, specialmente per l'azione delle emanazioni solfuree.

§ **1672.** — *Preparazione dell'oro.* — Consiste nel precipitarlo dalla sua dissoluzione (cloruro) per mezzo del solfato di protossido di ferro (puossi anche adoperare a tal uopo il nitrato di protossido di mercurio). In ambidue i casi esso si trova metallico, ma portato a grandissima divisione. La soluzione d'oro e quella di solfato di ferro debbono essere deboli assai; il solfato di ferro debb'essere preparato di recente e di puro solfato di protossido. L'acqua regia che si adopera per disciogliere l'oro si fa con 2 parti d'acido cloridrico del commercio ed 1 parte d'acido nitrico; 1800 gr. di questo miscuglio disciolgono 100 gr. d'oro. Fatta la mescolanza delle due soluzioni, si abbandona il miscuglio al riposo. Il precipitato d'oro ridotto si lava con acido cloridrico, per toglierne l'ossido di ferro che si fosse precipitato per avventura con esso. La polvere d'oro debb'essere raccolta, quindi seccata a blando calore. Se si adopera per la precipitazione dell'oro il nitrato di protossido di mercurio, l'oro si ottiene in fiocchi dotati del colore e del lustro suo proprio.

L'oro ridotto, ed in polvere tenuissima, si mesce con essenza di trementina e si applica col pennello, misto ad una proporzione conveniente di fondente. Puossi pure preparare l'oro col prendere i fogli sottilissimi del battiloro, e triturarli in mescolanza con zucchero o miele, ecc. La pasta così ottenuta si tratta con acqua calda: la polvere d'oro vi rimane sospesa; il liquido decantato lo lascia precipitare lentamente.

§ **1673.** — *Preparazione del platino.* — Si precipita il bicloruro di platino con cloridrato d'ammoniaca (§ 1183). La calcinazione del cloroplatinato di ammoniaca fornisce il platino spugnoso. Usasi triturarlo, come fassi dell'oro, per maggiormente dividerlo e convertirlo in polvere. S'impasta come l'oro con essenza di trementina, e si applica misto al medesimo fondente.

§ **1674.** — I colori ed i metalli che vogliono impiegarsi nella decorazione della porcellana debbono essere triturati in polvere sottilissima. A ciò servono piccoli molini, o piccole macine (*mollettes*) di vetro o di porcellana, colle quali si triturano le materie sopra una lastra di vetro, quadrata, piana, smerigliata, esente da bolle od irregolarità. Le materie si triturano inumidite con acqua.

Le polveri coloranti o metalliche debbono prepararsi all'applicazione col mescerle ad un liquido con cui s'incorporino. Il liquido debb'essere vischioso alquanto perchè faccia aderire le polveri alla superficie. Usasi a tal uopo l'acqua gommata o zuccherata. La gomma non può usarsi pei colori misti a fondente ricco di borato di soda. Più generalmente si adopera l'essenza di trementina: è indispensabile ch'essa non contenga traccia di materia resinosa; le si unisce una conveniente dose della essenza medesima stata per qualche tempo esposta all'aria e resa, come dicesi, *grassa :* questa si discioglie nell'essenza rettificata. Usasi pure per l'applicazione dei metalli l'olio essenziale di lavanda, il quale è meno volatile dell'olio di trementina, e che per ciò mantiene per più lungo tempo la polvere metallica umida e pastosa. L'essenza di lavanda rimasta per qualche tempo all'aria, e fattasi grassa, ha talvolta il pregio d'essere molto riducente, e facilitare la revivificazione dei metalli, ed impedirne l'ossidazione. In alcuni casi essa sarebbe dannosissima determinando la riduzione del piombo dello smalto. Adopransi pure in alcuni casi speciali l'olio di ulivo, e quelli di noce, di papavero, ecc.

§ **1675.** — **Modi d'applicazione dei colori.** — I colori ridotti a polvere sottilissima per mezzo della triturazione ed impastati, o meglio diluiti, in veicolo conveniente (essenza di trementina), si applicano, nella pittura sopra la porcellana, col mezzo del pennello. Dipingendosi sulla porcellana già smaltata, uopo è che questa sia dapprima ricoperta di una leggera velatura di essenza, la quale pel contatto coll'aria si rende bastevolmente tenace che l'applicazione dei colori più non presenti grande difficoltà.

Per ottenere fondi uniformi si stende il colore, preparato convenientemente coll'essenza, a pennellate parallele le une alle altre ed unite quanto è possibile: per togliere poi le tracce delle pennellate si adopera un pennello grosso di peli dolci, tagliati in modo da presentare una superficie piana, e con esso si preme e si batte a piccoli colpi sulla superficie colorata, la quale prende così l'uniformità vo-

luta: questa qualità d'altronde per lo più non si ottiene che con due applicazioni successive di colore (1).

Per altri colori, che vogliono essere applicati in istrato assai alto, il metodo precedente non sarebbe applicabile. Fassi allora l'applicazione al *mordente;* col qual nome s'intende un olio seccativo che siasi fatto reagire per qualche tempo con litargirio. Si applica uno strato uniforme di quest'olio sulla superficie del pezzo da colorarsi, poi vi si fa cader sopra il colore in polvere tenuissima col mezzo di un setaccio di seta a maglie finissime.

Del rimanente possono i colori introdursi nella pasta stessa e tingerla uniformemente. Il colore che più si presta a tal lavorazione della porcellana dura è l'azzurro di cobalto. Modificando la pasta si possono adoperare nella medesima maniera altri colori, come gli ossidi di cromo, di ferro, di manganese, ecc. La porcellana tenera, più vetrificata che la dura, si presta meglio a tal maniera di colorazione.

Nell'applicazione dei colori sulla porcellana per immersione fassi talvolta uso di riserve, ossia di sostanze le quali, fatte aderenti ad una parte della superficie degli oggetti, impediscono che la materia colorante vi aderisca. Egli è coll'impiego di corpi grassi che si ottiene questo risultamento, e dassi la preferenza al sego, il quale fuso ed applicato sulla faccia della porcellana, vi si solidifica e vi aderisce senza esserne troppo assorbito. I contorni della parte riservata riescono così nitidamente segnati. Per coprire di vernice o di colore le parti che si copersero di riserva, è mestieri distruggere la materia grassa, il che si fa con una cottura a tal temperatura che basti a disperdere la materia grassa.

Talvolta applicasi uniformemente il colore sul pezzo, poi si toglie la materia fattasi alquanto aderente col grattarne la superficie là dove vuolsi riesca bianco il disegno, immergendo poi tutto il pezzo nella vernice, ecc.: ovvero, dopo aver coperto uniformemente di colore tutta la superficie del pezzo, si disegna sovr'esso con un'acqua fortemente gommata. La gomma si essica e si restringe, e distacca dalla superficie del pezzo il colore che non vi si fece ancora aderente.

L'oro ed il platino hanno mestieri d'essere fissati col mezzo della cottura. La temperatura per l'oro vuol essere alquanto superiore a

(1) Questo modo di applicazione dei colori di fondo è quello che i Francesi dicono *posage au putois*.

quella che si richiede per la fissazione dei colori anche duri. Senza ciò il metallo non aderisce. Per dare il lustro all'oro ridotto, lo si frega col brunitoio, il quale può essere d'agata o di sanguigna (*ematite*). Questa operazione, semplice in sè, vuol essere tuttavia eseguita con riguardo perchè non si guasti lo strato sottilissimo d'oro che copre la porcellana.

§ 1676. — La cottura delle porcellane dipinte si eseguisce entro forni a muffola. La forma di questi varia secondo le officine; ne diamo un esempio nella figura 453, la quale ne mostra la sezione longitudinale: *mm* sono le pareti del forno che chiudesi in alto da un vôlto arcuato munito di molte aperture *oo*, facenti funzione di cammino, per cui escono i prodotti della combustione. M è la muffola, ossia una cassa rettangolare, in cui si pongono i pezzi di porcellana dipinta ed adornata a cuocere. Essa è sostenuta da tre archi solidamente costrutti *aaa* e sovrastanti ad un focolare, di cui *g* è la graticola, C il ceneraio, *b* l'apertura per cui s'introduce il combustibile, e per cui penetra pure l'aria necessaria alla combustione. La parte superiore della muffola ha un'apertura per cui si disperdono i vapori che si svolgono dalla porcellana dipinta durante la cottura. P è la parete anteriore della muffola, la quale si appone e si luta dopo che furono introdotti i pezzi da cuocersi: essa porta un canale orizzontale V che serve ad introdurre ed estrarre i pezzi di porcellana dipinti che servono di mostra al cuocitore per riconoscere a qual punto l'operazione siasi portata, ed a regolare in conseguenza la durata e l'intensità del fuoco, o sospender questo quando siasi raggiunto il limite conveniente. La parete *m* che corrisponde a questa faccia della muffola non è permanente: essa si costruisce dopo che si caricò la muffola e si pose in sito la sua parete anteriore: essa si abbatte dopo la cottura degli

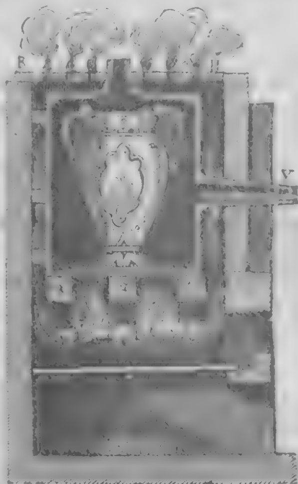


Fig. 453

oggetti per estrarre questi dalla muffola. Il combustibile che si adopera in questo forno è il legno. Usansi i legni leggeri e teneri, secchi e ridotti a pezzi piccoli più o meno secondo l'epoca della cottura. In principio può adoperarsi legna in pezzi più voluminosi. Schegge sottili servono al termine della operazione a produrre il calore intenso che si richiede per ultimare la cottura. Puossi adoperare, tuttochè meno comodamente, il carbone di legno, e incerti sono i risultamenti della cottura al litantrace, per la facilità colla quale il fumo penetra nella muffola ed altera i colori. La figura 453 indica abbastanza come la fiamma del combustibile lambisca la muffola in tutto il suo ambito, ed in ogni verso la riscaldi: il calore si riverbera sull'oggetto da cuocersi per irradiamento.

Le muffole si fanno, come le cassette, di un miscuglio d'argilla refrattaria cruda e di argilla cotta in polvere, la quale vuol essere più o meno sottile, ed adoprarsi in proporzione più o meno ragguardevole, secondo le dimensioni della muffola. È importante che l'argilla non contenga nè calce nè piriti.

Quando s'hanno a cuocere piccoli oggetti dipinti o disegnati a colori, è d'uopo introdurli simultaneamente nella muffola. Gli oggetti unicamente indorati possono essere collocati a poca distanza l'uno dall'altro; maggior distanza si richiede per gli oggetti dipinti, perchè meno sensibile si renda l'influenza riducente del vapore di essenza che si svolge durante la cottura. Gli oggetti vogliono essere seccati prima d'essere introdotti nella muffola. Se sulla porcellana dipinta e fredda si condensasse vapore acquoso, ne potrebbero seguire gravi guasti nei disegni.

Le porcellane dipinte si sottopongono per lo più a due fuochi successivi, dei quali il primo serve in certo modo ad abbozzare il disegno, che quindi si ritocca e si rimenda, poi si ricuoce. Spesso un maggior numero di cotture si richiede perchè un'opera riesca compiuta.

§ 1677. — **Analisi dei vetri e delle paste ceramiche.** — Da quanto dicemmo dei vetri e delle terraglie di maniere diverse, risulta che essi si debbono considerare come silicati moltiplici. L'analisi pertanto di quelli e di queste deve seguire la norma stessa, salvo i casi speciali che possono richiedere procedimenti che ad essi in particolar modo si acconcino. Non intendiamo di diffonderci sopra questo argomento, e solo ci accontenteremo d'averne indicate le cose più essenziali.

I silicati, dei quali tenemmo discorso, possono contenere un numero assai ragguardevole di componenti, tra i quali accenneremo in particolar modo:

1° La potassa
2° La soda
3° La calce
4° La magnesia
5° L'allumina
6° Ossidi del ferro
7° Ossidi di manganese
8° Ossido di piombo.

Insolubili o poco solubili questi silicati, vuoi nell'acqua, vuoi negli acidi comunemente impiegati nelle operazioni analitiche a modo di scioglienti, debbono essi rendersi solubili con reazioni che li scompongano profondamente alterandoli: tali sono gli alcali potenti o l'acido fluoridrico.

A scomporre un silicato puossi aver ricorso alla potassa od alla soda caustica, od ai carbonati di queste basi. Se adoprinsi gli alcali caustici, e specialmente la potassa, converrà valersi d'un crogiuolo d'argento. Se si ricorre ai carbonati di potassa o di soda s'impiegherà un crogiuolo di platino. L'impiego del carbonato di soda, o meglio di un misto di parti eguali di carbonato di soda e di carbonato di potassa riesce assai bene.

Perciò si ridurrà a polvere sottilissima il silicato (vetro, o terra cotta, o porcellana, ecc.): la divisione vuol essere assai accuratamente eseguita perchè l'azione del fondente si eserciti compiuta. Poi si peseranno in un crogiuolo di platino 5 gr. di silicato, e vi si aggiungerà da 3 o 4 volte il suo peso vuoi di carbonato di soda puro, vuoi d'un misto di carbonato di soda e carbonato di potassa in parti eguali. Si porterà il crogiuolo sopra una lampada a spirito a doppia corrente d'aria (1), di cui si accresce l'intensità col mezzo di un camminetto di lastra di ferro. Si dà il fuoco dolce in sul principio, poi alquanto più gagliardo portando il crogiuolo al rosso-vivo, sicchè la materia

(1) Chiamansi così le lampade che hanno stoppino cilindrico, in cui perciò la fiamma riesce annulare, ed è lambita dall'aria sia nella sua faccia esterna, sia nella interna.

che vi è contenuta entri in fusione, ed in tale stato si mantenga per un quarto d'ora incirca. Questa fusione può pure eseguirsi con fuoco di carboni, purchè il crogiuolo di platino chiuso col suo coperchio s'inchiuda in un altro crogiuolo di terra refrattaria; precauzione questa indispensabile per evitare le alterazioni alle quali anderebbe soggetto il platino in contatto coi carboni incandescenti, e colle ceneri. È necessario aver riguardo a che la reazione proceda regolarmente, e lo svolgimento dell'acido carbonico non trascini seco perdita di materia per spruzzi lanciati fuori del crogiuolo. Scomposto in tal maniera il silicato, s'abbandona il crogiuolo al raffreddamento. La massa solidificandosi si staccherà dalle sue pareti, e si farà cadere in una cassola di porcellana: ciò che sarà ancora aderente alle pareti del crogiuolo si discioglierà con acqua acidulata con alquanto acido nitrico; il liquido si verserà nella cassola medesima in cui si ripose la massa raffreddata, la quale si discioglierà interamente coll'aggiungervi acqua ed acido nitrico, fino a cessazione di effervescenza. Badisi a far sì che durante la dissoluzione non si perda nulla della materia per gli spruzzi che sono facilmente lanciati dal rompersi delle gallozzoline gasose (d'acido carbonico) che si svolgono. Un imbuto capovolto sul pelo del liquido serve ottimamente a tal uopo: esso vuol quindi essere lavato: il liquido di lavatura debbe aggiungersi alla dissoluzione. Nel discioglìere la massa osservasi separarsi fiocchi di silice gelatinosa, la quale tuttavia si ridiscioglie per ulteriore addizione d'acido. Fatta la dissoluzione, evaporasi il liquido fino a siccità, sicchè l'acido nitrico eccedente venga discacciato. In tal modo l'acido silicico che erasi disciolto nell'acido nitrico trovasi ridotto ad insolubilità in questo medesimo reagente. Si ripiglia pertanto a caldo la massa residua con acqua acidulata con acido nitrico, badando che si ecceda leggermente nella proporzione dell'acido. Si otterrà un residuo insolubile che sarà di silice. Questo si raccoglierà sopra un filtro, e vi si laverà: le acque di lavatura si uniranno alla soluzione filtrata. Il filtro lavato si seccherà, poi si brucerà in un crogiuolo di platino o di porcellana; il peso del residuo ottenuto rappresenterà la silice.

Il liquido conterrà tutte le basi che sarannosi trovate unite all'acido silicico. Entro di esso si farà scorrere una corrente d'acido solfidrico. Il precipitato sarà solfuro di piombo (1). Per facilitare la separa-

(1) Se il silicato fosse colorato da ossido di rame il precipitato sarebbe di solfuro

zione di questo si terrà il liquido moderatamente caldo, durante il passaggio dell'acido solfidrico. Il precipitato si raccoglierà sopra un filtro; e quivi si laverà con acqua: poi il filtro stesso, seccato, si porrà in un crogiuolo di porcellana o di platino, e vi si brucerà con precauzione: si distruggerà così il filtro; il solfuro di piombo sarà mutato in un misto di solfato di piombo e d'ossido di piombo: terminata la combustione, si verseranno sul residuo alcune gocce d'acido nitrico ed alcune gocce altresì d'acido solforico; poi si scalderà il crogiuolo con precauzione finchè l'eccedenza d'acido sia rimossa, ed il residuo solfato di piombo sia leggermente arroventato. Si pesa il crogiuolo col solfato; il peso di quest'ultimo (che si ha per differenza quando si conosca il peso del crogiuolo) darà per semplice calcolo il peso del piombo, e quello del litargirio che era contenuto nel silicato (1).

Nel liquido rimangono le altre basi. Ad esso si aggiunge soluzione di solfidrato d'ammoniaca. Il precipitato che si ottiene conterrà allumina, solfuro di ferro, solfuro di manganese (2). Si raccoglie questo precipitato sopra un filtro, e vi si lava con acqua contenente alquanto solfidrato d'ammoniaca: il liquido ritiene la calce, la magnesia, la potassa e la soda. Il filtro lavato si porta in una cassola di porcellana: sovr'esso si versa acido cloridrico che tutto ridiscioglie quanto erasi raccolto; si ha una dissoluzione di cloruro d'alluminio, di ferro, di manganese. Al liquido si aggiunge alquanto acido nitrico, che soprossida il ferro; poi nel liquido stesso s'instilla ammoniaca caustica. Il precipitato contiene allumina e sesquiossido di ferro. Si separano questi per filtrazione: al liquido si aggiunge alquanto solfidrato di ammoniaca che precipita il manganese in solfuro, che si raccoglie su d'un filtro.

La separazione del sesquiossido di ferro dall'allumina si farà ridisciogliendo il precipitato con acido cloridrico (quanto basta per avere

di rame, misto a solfuro di piombo quando il silicato fosse contemporaneamente piombifero.

(1) 100 di solfato di piombo contengono 73,61 di protossido di piombo; 100 di protossido contengono 92,83 di piombo metallico.

(2) Supponendo che un silicato contenga ossidi di cobalto, di cromo, il precipitato ottenuto col solfidrato d'ammoniaca conterrebbe l'ossido di cromo ed il solfuro di cobalto. Se il vetro fosse zincifero si avrebbe pure solfuro di zinco nel precipitato.

leggerissima acidità), poi precipitando con soluzione di potassa caustica che ridiscioglierà l'allumina: il precipitato sarà di puro sesquiossido di ferro. Dalla soluzione potassica, si precipiterà l'allumina, saturandola con acido cloridrico, ed aggiungendovi quindi ammoniaca liquida.

Il precipitato di solfuro di manganese si discioglie entro acido cloridrico; la dissoluzione è precipitata con carbonato di soda; il carbonato è lavato sul filtro, poi, seccato questo, è portato in un crogiuolo di porcellana dove si brucia il filtro: esso si converte in ossido di manganese (Mn^3O^4), il cui peso dà per calcolo la quantità di manganese metallico, o di protossido di manganese che si conteneva nel silicato (1).

I precipitati di allumina, di sesquiossido di ferro hanno mestieri d'essere lavati sul filtro, poi calcinati, prima d'essere pesati.

Quanto al liquido da cui col mezzo del solfidrato d'ammoniaca si separarono l'allumina, il ferro ed il manganese, sarà mestieri farlo bollire, ed aggiungervi alquanto acido cloridrico, che scomporrà il solfidrato d'ammoniaca discacciando acido solfidrico, e formando cloridrato d'ammoniaca: se un precipitato di solfo si formasse, si toglierebbe colla filtrazione. Nel liquido si verserà ammoniaca per saturar l'acido eccedente, poi si verserà ossalato d'ammoniaca che precipiterà la calce in ossalato, che si raccoglierà, e che si tratterà come fu detto al § 1415 per determinare la proporzione della calce.

Quanto alla magnesia, la si precipiterà col fosfato ammonico sodico, procedendo alla determinazione sua come fu detto al paragrafo su citato.

La magnesia può pure precipitarsi dalla medesima soluzione col mezzo d'un carbonato, purchè la precipitazione si faccia a caldo, ed il liquido si tenga per qualche tempo in bollizione. Il carbonato di magnesia così ottenuto, raccolto su d'un filtro e calcinato fortemente finchè non perda più del suo peso, è magnesia caustica, il cui peso indicherà la quantità di questa base contenuta nel silicato.

L'analisi così condotta non può servire alla determinazione della potassa e della soda. Volendo determinare la proporzione di queste basi, si scomporrà il silicato ridotto in polvere sottile, con acido fluo-

(1) 100 di Mn^3O^4 contengono 72,13 di manganese metallico;
100 di protossido di manganese contengono 77,53 di manganese metallico.

ridrico (§ 304): 4 o 5 gr. del silicato ridotto in polvere finissima si pongono entro un ampio crogiuolo di platino, con alquanta acqua, ed in questa si fa venire una corrente di gas acido fluoridrico svolto in una stortina di platino, munita d'un tubo abduttore esso pure di platino: il crogiuolo è coperto d'una lastrella di platino che lo chiude, ed in cui si praticarono due aperture, l'una pel tubo che porta l'acido fluoridrico, l'altra per introdurvi un'asticella di platino che appiattita ad uno de' suoi estremi serve a modo di spatola con cui si agita la polvere del silicato mentre giunge l'acido fluoridrico. L'apparecchio è indicato dalla figura 454. Il corpo della storta è fatto di due pezzi

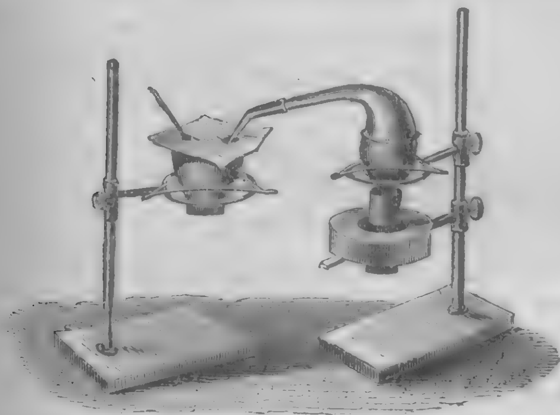


Fig. 454

che esattamente si combaciano: nel ventre si pone alquanto fluoruro di calcio con acido solforico concentrato: poi vi si adatta il collo e si luta la commessura. Quando il silicato fu compiutamente scomposto, si scalda a blando calore il crogiuolo così che se ne discacci l'eccesso d'acido fluoridrico: evaporata l'acqua, tutte le basi trovansi convertite in fluoruro. Vi si aggiunge acido solforico che scomponendo i fluoruri ne discacci acido fluoridrico, una parte in unione col fluoruro di silicio, allo stato d'acido idrofluosilicico che si disperde. Coll'azione del calore si discaccia ancora la massima parte dell'acido solforico; il residuo si ripiglia con acqua, la quale discioglie i solfati

solubili; restano silice e solfato di piombo come materie insolubili. Si filtra; al liquido si aggiunge un eccesso di carbonato d'ammoniaca che precipita l'allumina, la calce, l'ossido di ferro, e parte dell'ossido di manganese e della magnesia. Si aggiunge alquanto solfidrato di ammoniaca che compie la precipitazione del manganese. Si filtra; il liquido filtrato ritiene poca magnesia, tutta la potassa e tutta la soda, ed i composti ammoniacali impiegati in eccedenza. È d'uopo evaporarlo a secco, poi calcinare il residuo, con che tutti i sali ammoniacali vengono discacciati. Il residuo non contiene più che solfato di potassa e solfato di soda: si pesano i due sali insieme. Ridisciolto il residuo salino, se ne precipita la potassa col mezzo del cloruro di platino, dal cui peso si deduce quello della potassa (1). La soda si determina per differenza, ovvero se ne determina la proporzione, precipitando il platino col mezzo dell'acido solfidrico; filtrando, aggiungendo al liquido alquanto acido solforico, ed evaporandolo a secco in una cassola: al residuo sciolto nell'acqua si aggiunge soluzione di carbonato di potassa, poi si porta alla bollizione affine di precipitare interamente la magnesia in carbonato insolubile: si filtra il liquido, poi si evapora per concentrarlo alquanto, quindi vi si aggiunge soluzione d'antimoniato di potassa, da cui la soda è precipitata; dal peso dell'antimoniato di soda si deduce quello della soda (2).

§ **1678**. — Non essendo facile il procurarsi una storta di platino quale è rappresentata dalla fig. 454, potrassi in suo luogo adoperare un apparecchio più semplice, il quale consiste unicamente in una cassola di piombo del diametro di 25 a 30 centimetri, nel cui mezzo siavi un sostegno esso pure di piombo, conformato a modo di anello su cui si possa collocare una cassola di platino. La cassola di piombo deve essere provveduta di un coperchio in lastra di piombo altresì, e munito di manico con cui esso si possa a volontà sollevare. Nella cassola di piombo si fa uno strato di fluoruro di calcio in polvere, che si bagna con alquanto acido solforico concentrato. Sul sostegno che è nel mezzo si pone la cassola di platino in cui s'introdusse il silicato in polvere, a cui si aggiunse alquanta acqua per farne una

(1) 100 di cloruro doppio di potassio e di platino contengono 16,03 di potassio; 100 di potassa contengono 83,02 di potassio.

(2) L'antimoniato di soda ha la composizione segnata dalla formola NaO,Sb^3O^5. 100 di questo composto contengono 15,48 di soda (§ 965).

poltiglia liquida. Posto il coperchio sulla cassola di piombo, questa si scalda moderatamente in guisa da determinare la reazione dell'acido solforico sul fluoruro di calcio. L'acido fluoridrico si svolge e riempie la capacità dell'apparecchio sciogliendosi nell'acqua di cui è imbevuto il silicato, il quale ne viene tosto aggredito e scomposto. Di quando in quando si toglie il coperchio di piombo, e si agita la materia contenuta nella cassola di platino con una spatolina essa pure di platino, poi si ripone il coperchio di piombo e si continua l'operazione, la quale essendo accompagnata da estricamento di vapori d'acido fluoridrico, vuol essere eseguita sotto la cappa d'un cammino che abbia un buon tirante d'aria. Due ore incirca si richieggono per iscomporre compiutamente 2 gr. d'un silicato. La materia residua vuol essere quindi trattata con acido solforico per convertire i fluoruri in solfati, siccome fu detto nel paragrafo precedente.

MANGANESE.

§ 1679. — Delle proprietà del manganese, e di quelle dei suoi ossidi ed acidi già fu detto ampiamente nel 2º volume al § 654 e seguenti. Come metallo, il manganese non ricevette ancora applicazioni di rilievo. Abbiamo già in circostanze diverse accennato alle applicazioni degli ossidi di questo metallo, delle quali alcune verranno più tardi rammentate, quali sono quelle che si riferiscono all'arte tintoria. Un solo argomento relativo a questi ossidi deve trovar qui luogo, ed è quello dei saggi coi quali si riconosce la ricchezza di un biossido di manganese impuro, od in altri termini si stabilisce il valore suo commerciale. Questi saggi sono indispensabili per coloro i quali debbon far uso di manganese (biossido) nella preparazione del cloro, degli ipocloriti, ecc., giacchè per essi si giunge a conoscere quanto di tal materia debbasi impiegare per ottenere un effetto utile determinato.

Il saggio commerciale di un manganese è operazione per la quale parecchi procedimenti vennero suggeriti. Sceglieremo quelli che per la loro semplicità e facilità di esecuzione più si commendano, e si acconciano alle esigenze ed alle condizioni degli industriali.

§. **1680**. — Gay-Lussac, a cui sono dovuti parecchi saggi di prodotti commerciali altrettanto ingegnosi quanto di facile esecuzione, suggerì di determinare il valore di un manganese prendendo per criterio la quantità di cloro che esso produce quando si fa reagire con acido cloridrico. Descriviamo brevemente questo procedimento.

Dalla composizione del biossido di manganese (MnO^2) si deduce che quando esso sia puro, e se ne faccia reagire gr. 3,98 con acido cloridrico, se ne dovrà svolgere 1 litro di gas cloro supposto secco, ed a temperatura di 0°, e pressione barometrica di 76 centimetri. È cosa conosciuta (§ 433), che quando si fa assorbire una quantità determinata di gas cloro da una soluzione debole di un alcali (potassa o soda), generasi ipoclorito alcalino e cloruro ($2KO+2Cl=KCl+KO,ClO$), e che il potere scolorante dell'ipoclorito uguaglia quello del cloro che lo produsse. Ciò posto, ecco come si procede.

Si pesano esattamente gr. 3,98 di biossido di manganese, di cui si vuol riconoscere il valore: trattandosi di materia commerciale che non è mai omogenea, è mestieri farne il saggio medio, prendendone qua e là nella massa totale pezzi varii che, riuniti, rappresentino la media tra le qualità diverse che possono trovarsi insieme. Il saggio medio si riduce a polvere sottile ed omogenea. Poi prendonsene, come dicemmo, grammi 3,98, e pongonsi in un piccol palloncino A (fig. 456), al cui collo si unisce un tubo abduttore piegato ad angolo

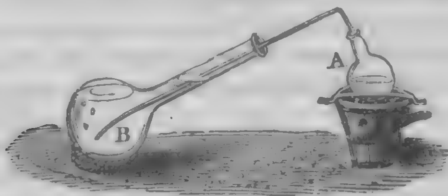


Fig. 455

retto, il quale servirà a condurre il gas cloro entro soluzione di potassa caustica. Il palloncino avrà 5 cent. incirca di diametro, vi s'introdurranno, oltre al manganese, 25 centim. cubici d'acido cloridrico alquanto concentrato: poi gli si unirà il tubo abduttore col mezzo di un buon turacciolo, e lo si collocherà sopra un fornelletto, dove si scaldi con blando fuoco di carboni. È indispensabile che l'a-

cido cloridrico non contenga acido solforoso, il quale, svolgendosi il cloro, ne arresterebbe quel tanto che gli sarebbe necessario per convertirsi in acido solforico. Il tubo abduttore si fa entrare in un pallone B della capacità di 1/2 litro, in cui si sarà introdotta una debole soluzione di potassa, ed a cui si darà la posizione indicata dalla figura 415. Scaldando il pallone, il cloro si svolgerà, e sarà interamente assorbito dalla soluzione alcalina. Si continua il riscaldamento finchè più non si svolga cloro, ed il liquido contenuto nel palloncino A sia in bollizione, in guisa che si abbia certezza che le ultime tracce di cloro che potevansi contenere sia nel palloncino, sia nel tubo abduttore, siano passate nella soluzione di potassa. A questo punto si estrae rapidamente il tubo abduttore del pallone B, che si chiude con un turacciolo, e si abbandona a raffreddamento. Al liquido alcalino si aggiunge tant'acqua distillata che basti per portarne il volume ad 1 litro, poi di questo liquido si cerca il titolo clorometrico, col mezzo della soluzione titolata d'acido arsenioso, siccome fu detto al § 267. Ora è cosa evidente, che se il biossido di manganese fosse chimicamente puro, il titolo della soluzione di cloro sarebbe 100, giacchè essa dovrebbe contenere un volume di cloro eguale al suo. Se per l'incontro, siccome avviene per lo più, il manganese esplorato conteneva materie straniere, la soluzione di cloro non avrà il titolo succennato, ma sì uno inferiore, ed i centesimi, che ne esprimeranno il titolo, corrisponderanno ad altrettanti centesimi di biossido di manganese contenuti nel manganese esplorato.

Un manganese di buona qualità deve segnare almeno 60 gradi del clorometro. I migliori manganesi danno anche 70 o 75 centesimi del loro peso di biossido.

§ 1681. — Un secondo metodo pel saggio di un manganese, che si commenda specialmente per la sua semplicità, si fonda sopra la reazione che il biossido di manganese esercita sull'acido ossalico, per cui esso si converte in protossido, cedendo la metà del suo ossigeno, che tutto si impiega a convertire l'acido ossalico in acido carbonico; la qual reazione si esprime dalla formola di equazione



$$MnO^2 + 2C^2O^3 = MnO,C^2O^3 + 2CO^2.$$

Dall'ispezione di questa formola si deduce che 1 eq. di biossido di manganese =545 converte in acido carbonico 1 eq. d'acido ossalico, con produzione di 2 eq. d'acido carbonico =550. La differenza tra

i due pesi accennati è così tenue, che in pratica può trascurarsi. Quando adunque si prenda un peso determinato di un biossido di manganese impuro, e si venga a farlo reagire con acido ossalico, in guisa che si svolga acido carbonico, e la reazione si porti a perfetto compimento, si potrà dal peso dell'acido carbonico estricatosi argomentare della quantità di biossido che si conteneva nella quantità di biossido impuro su cui si operò, e perciò quanto in 100 esso contenesse di puro biossido. Per semplificare l'operazione ed avere immediatamente in centesimi l'indicazione della ricchezza del manganese, se ne prende pel saggio una tal dose, che se fosse biossido puro desse 100 d'acido carbonico, od un multiplo di 100. Il calcolo indica che, per ottenere 100 d'acido carbonico, è mestieri di impiegare 99,090 di biossido di manganese puro. Che perciò prendendo gr. 2,97 di biossido puro, si dovrebbe avere gr. 3,00 d'acido carbonico. La presa di gr. 2,97 di biossido riesce comoda per le pesate su d'una bilancia, quale il fabbricante può procacciarsela sensibile a 1 centigramma. Essa d'altronde si acconcia alle dimensioni più convenienti del piccolo apparecchio che serve al saggio, e che ora descriveremo. Esso è rappresentato dalla figura 456; è il medesimo

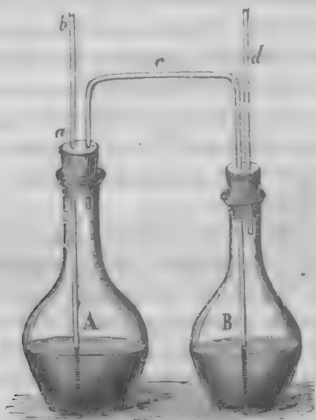


Fig. 456

che già dicemmo servire per determinare il titolo degli alcali, quando sono allo stato di carbonato (V. § 1307). Il pallone A deve avere

una capacità di 75 cent. cub. incirca, il pallone B di circa 60 cent. cub. Questo secondo si riempie fino a metà d'acido solforico concentrato (a 66 dell'areometro, o poco meno), il tubetto *a* si chiude con un turacciolino di cera. In un mortaio di porcellana si riduce in polvere finissima il manganese da saggiarsi, indi se ne pesano accuratamente gr. 2,97, che si introducono entro il pallone A, insieme a gr. 2,500 di ossalato di potassa neutro (1), ed a tal quantità d'acqua, che riempisca $^1/_3$ della capacità del pallone. A tal segno si chiudono i due palloni coi loro turaccioli muniti dei tubi quali sono rappresentati dalla figura, badando che le connessure siano perfettamente impervie. L'apparecchio è quindi portato sulla bilancia, e pesato accuratamente. Allora si prende tra le labbra il tubetto *d*, e per esso si fa blanda aspirazione, così che alcune bollicine d'aria passino dal pallone A in B per mezzo del tubo ricurvo *c*. Cessata l'aspirazione, alquanto dell'acido solforico contenuto in B passa in A, spinto dalla pressione atmosferica. L'acido solforico scompone l'ossalato di potassa, e ne isola l'acido ossalico, il quale tosto reagisce col biossido di manganese, con estricamento d'acido carbonico. La reazione si rallenta dopo qualche tempo; allora vuolsi nuovamente spingere alquanto acido solforico nel pallone A, il che fatto, rinnovasi l'estricamento dell'acido carbonico: così si continua finchè una nuova proporzione d'acido solforico più non generi effervescenza nel liquido del pallone A. Il minerale di manganese è a questo punto interamente disciolto. La reazione è per lo più compiuta in 10 minuti: giova a tal segno far pervenire in A una quantità alquanto ragguardevole d'acido solforico, il cui disciogliersi nell'acqua produce una notevole elevazione di temperatura, la quale fa estricare dal liquido l'acido carbonico che vi è sciolto. L'apparecchio è ora pieno d'acido carbonico: è mestieri che a questo gas si sostituisca aria atmosferica: per ciò togliesi il turacciolino, che chiude il tubo *ab*, poi prendendo tra le labbra l'estremo libero del tubo *d*, si fa aspirazione. L'acido carbonico così cede il posto all'aria, che penetra nell'apparecchio, il quale poi, riposto in sito il turacciolino in *b*, e lasciato a sè per

(1) Si ottiene questo sale saturando con carbonato di potassa puro una soluzione di biossalato di potassa del commercio. La soluzione non acida, anzi leggermente alcalina, si fa evaporare e cristallizzare. È indispensabile che il sale non contenga traccia di carbonato.

qualche tempo finchè siasi raffreddato, si riporta sulla bilancia e si pesa. La perdita in peso rappresenterà l'acido carbonico estricato: il numero di centigrammi che risulterà dalla pesata si dividerà per 3, e si avrà il numero dei centigrammi d'acido carbonico, che corrisponderebbero al terzo della quantità di manganese impiegata. Quel numero indicherà pure quanto per 100 di puro biossido di manganese si contenesse nel manganese analizzato.

Supponiamo che gr. 2,97 di manganese abbiano dato 1,90 d'acido carbonico; si avrà $\frac{1,90}{3}=0,63$ per quoziente, che indicherà il manganese saggiato contenere 63 $^0/_0$ di biossido. L'uso dell'acido solforico concentrato, che si contiene nel matracciuolo B, si comprende facilmente: esso è destinato non solo a scomporre l'ossalato, e promuovere la reazione dell'acido ossalico col biossido di manganese, ma altresì a seccare l'acido carbonico mentre si svolge. Senza di ciò la perdita sarebbe maggiore del dovere, e rappresenterebbe non solo l'acido carbonico estricatosi, ma ancora il vapore acquoso che esso seco trascinò.

Causa d'errore in questo modo di sperimentare sono i carbonati, che ben sovente si trovano in mescolanza col biossido di manganese, ed i quali, se prima non si eliminassero, darebbero acido carbonico reagendo coll'acido solforico, onde si troverebbe falsato in più il titolo del manganese. Sarà facile riconoscere la presenza dei carbonati prendendo una piccola porzione del manganese, e trattandolo in un tubo da prova con alquanto acido nitrico debole. Vedrassi svolgimento d'acido carbonico indicato da effervescenza. Quando la presenza dei carbonati siasi riconosciuta, si procederà al saggio nel modo seguente. Nel palloncino A, separato ancora dall'apparecchio, si introdurrà il manganese in polvere esattamente pesato in dose di gr. 2,97, poi vi si aggiungerà alquanto acido solforico, molto debole, in tal volume da riempiere $^1/_3$ della capacità del palloncino. Un'effervescenza si mostrerà tosto, dipendente da scomposizione in carbonati. Si favorirà la reazione con blando riscaldamento, finchè essa cessi compiutamente. Ciò fatto, si prenderà un tubetto di vetro chiuso ad uno dei suoi estremi, lungo 2 o 3 centimetri, capace di contenere 3 grammi incirca d'acido ossalico: all'orlo suo si fisserà un filo sottile, a cui esso possa tenersi sospeso, ed in tal posizione lo si introdurrà nel palloncino A, in modo che non tocchi il liquido, od almeno

questo non possa penetrarvi dentro a toccare l'acido ossalico: poi si ricomporrà l'apparecchio ponendo al collo del palloncino medesimo il turacciolo ed i tubi uniti al palloncino B, e col turacciolino di cera si turerà il tubetto *b*. Si peserà l'apparecchio. Ciò fatto, si alzerà per un istante il turacciolo che chiude il collo di A. Allora cadrà entro di questo il tubo contenente l'acido ossalico, e con esso il piccol filo che preso tra il collo ed il turacciolo, gli serviva temporariamente di sostegno. Caduto il tubo, si richiuderà il collo di A, e comincerà la reazione tra il biossido e l'acido ossalico, e svolgerassi acido carbonico. Il rimanente dell'operazione si condurrà nel modo stesso che fu detto precedentemente; la diminuzione di peso sofferta dall'apparecchio darà l'indicazione della ricchezza del manganese.

§ 1682. — Discorrendo degli ossidi del manganese abbiamo avvertito che non il solo biossido fornisce cloro reagendo coll'acido cloridrico, ma che ne danno altresì gli ossidi intermediarii, composti di biossido e di protossido, quali sono il sesquiossido Mn^2O^3 e l'ossido rosso Mn^3O^4 (§ 666). Che però, oltre a somministrarne proporzioni diverse (a peso eguale), essi richieggono inoltre quantità più o meno ragguardevoli di acido cloridrico, di cui una parte è impiegata a svolger cloro, l'altra è consumata a saturare il protossido, che nei due ossidi menzionati (Mn^2O^3 e Mn^3O^4) è combinato al biossido. Si aggiunge che se il manganese contiene carbonati, questi esigono essi pure la loro parte d'acido cloridrico per venire scomposti e mutati in cloruri. Giova pertanto eseguire un saggio, con cui si possa riconoscere qual sarà la proporzione d'acido da impiegarsi per lo estricamento del cloro e la saturazione dei carbonati. Perciò si procederà in questo modo. Si prenderanno, ad esempio, 25 centim. cubici d'acido cloridrico puro, e se ne determinerà il valore in acido cloridrico reale. Per tal uopo si possono seguire metodi varii, che trovansi descritti nei trattati: comodo tuttavia sarà quello di cui abbiamo tenuto discorso al § 279, che consiste nel far reagire con l'acido stesso un cubo di marmo bianco statuario (carbonato di calce puro) pesato esattamente, ripesandolo poi quando la reazione è compiuta. La diminuzione di peso rappresenterà la quantità d'acido reale impiegato a disciogliere carbonato di calce, la qual quantità si saprà tosto consultando la tavola che abbiamo inserta in quel paragrafo medesimo. Si prenderà poi un secondo volume di 25 centimetri cubici del medesimo acido cloridrico, e vi si aggiungerà un peso determinato di

biossido di manganese (supponiamo gr. 3,98, quella stessa quantità, che se fosse di puro biossido, darebbe 1 litro di soluzione normale di cloro), e si determinerà la reazione, per la quale si svolgerà cloro, ed insieme con esso acido carbonico quando il biossido contenga carbonati. Si condurrà blandamente la reazione con modico riscaldamento, fintantochè tutto il manganese siasi disciolto. Il liquido ancor acido si farà reagire con un nuovo cubo di marmo esattamente pesato, il quale si discioglierà in parte, ma meno del precedente: la sua diminuzione di peso esprimerà (vedasi la tavola succitata) la quantità d'acido superstite, e per differenza si avrà la proporzione dell'acido cloridrico che si sarà impiegata vuoi a svolgere cloro, vuoi a scomporre i carbonati.

Quando siasi eseguito il saggio del manganese col metodo di Gay-Lussac, potrà adoprarsi la soluzione manganesifera ottenuta all'oggetto di questa determinazione, purchè prima del saggio siasi verificato il titolo dell'acido cloridrico (1).

§ 1683. — **Rigenerazione del biossido di manganese.** — Nelle officine dei tintori, degli imbiancatori di tela, ecc., nelle quali si preparano ingenti quantità di cloro, si hanno come residui, dei quali pochissime sono le applicazioni, le soluzioni di cloruro di manganese, miste per lo più a sesquicloruro di ferro. Ricuperare il manganese da queste soluzioni, e ricondurlo, se non in totalità, almeno in gran parte alla composizione del biossido, tornerebbe cosa giovevolissima. La risoluzione economica di questo problema venne annunciata di recente dal sig. Kestner (2) siccome un trovato del sig. Dunlopp nell'officina dei sigg. Tennant a Glascow. Il procedimento consiste nel rendere neutre le soluzioni di cloruro di manganese, e precipitarne il sesquiossido di ferro coll'aggiungervi una conveniente quantità di calce caustica sfiorita, quindi di carbonato di calce, che precipita tutto il ferro in sesquiossido, e non precipita il manganese. La soluzione di pretto protocloruro di manganese è quindi mista con carbonato di calce in polvere sottile, e sottoposta ad un riscaldamento a vapore sotto la pressione di 4 atmosfere: continuando il riscalda-

(1) Per gli altri procedimenti coi quali si possono saggiare i manganesi si consultino le Opere chimiche più recenti, ed i Trattati di analisi. I due metodi che abbiamo prescelti sono, il pensiamo, sufficienti pe' bisogni del chimico tecnico.

(2) *Technologiste* 1858, p. 465.

mento per 3 ore, si ottiene scomposizione compiuta del cloruro di manganese e del carbonato di calce, e formazione di carbonato di manganese e cloruro di calcio. Questo rimane in soluzione. Resta ora a separare il carbonato di manganese, lavarlo per eliminarne il cloruro di calcio, ed asciugarlo fino a renderlo pastoso: in questo stato lo si introduce entro la muffola di un forno, e si scalda gradatamente fino ad una temperatura di +300° incirca, agitandolo di quando in quando, ed umettandolo con alquanta acqua, la cui presenza rende facile l'ossidazione, e la dispersione dell'acido carbonico. Le osservazioni di Forschhammer hanno dimostrato che la conversione del carbonato di manganese in biossido si fa già ad una temperatura di circa +260°. Pare che questo modo di procedere abbia dati buoni risultamenti, applicati in grande nell'accennata officina di Glascow.

Secondo le osservazioni del dott. Reissig, la trasformazione del carbonato di manganese in biossido non si fa compiuta, e non giunge che a dare un prodotto che contiene al più 73 % di puro biossido, nel maggior numero dei casi da 60 a 65 %. La perossidazione si arresta al punto in cui l'ossido ha acquistata la composizione indicata dalla formola Mn^3O^5, ossia $2MnO^2+MnO$.

Rammentiamo qui che nelle circostanze di temperatura, nelle quali consiglia di operare il sig. Dunlopp, il protossido di manganese ha tendenza a perossidarsi, ma solo fino al punto corrispondente al sesquiossido Mn^2O^3, il quale in 100 parti contiene 55 di biossido. Sembra pertanto che la temperatura di +300° accresca la disposizione del manganese a passare a grado superiore di ossidazione, non tuttavia a tale da giungere alla precisa composizione del biossido. Rammentiamo inoltre la facilità colla quale il biossido si scompone pel calore, perdendo ossigeno, e convertendosi in ossido rosso Mn^3O^4, per far chiara la necessità di evitare un riscaldamento eccedente il limite menzionato.

ZINCO.

§ **1684**. — Le nozioni che abbiamo date intorno a questo metallo ed a' suoi composti ai §§ 682 e seguenti debbono ricevere qui le loro applicazioni nei procedimenti tecnici, coi quali lo zinco si estrae dai suoi minerali, e coi quali si ottengono alcuni preparati di questo metallo.

§ **1685**. — **Estrazione dello zinco dai minerali zinciferi**. — Le specie mineralogiche dalle quali si estrae lo zinco sono la calamina o giallamina (carbonato d'ossido di zinco per lo più misto a silicato) ed il solfuro di zinco o blenda. Quello fornisce il metallo per via di semplice riduzione, questo esige una operazione di più, cioè la torrefazione, la quale converte il solfuro in ossido, che poi si riduce a metallo.

§ **1686**. — **Estrazione dello zinco dalla giallamina**. — Questo minerale è il più importante per l'estrazione dello zinco. Incontrasi specialmente presso Liegi ed Aix-la-Chapelle (Vieille Montagne, Nouvelle Montagne, Stolberg, ecc.), a Tarnowitz in Silesia, in parecchie regioni d'Inghilterra. Esso è per lo più misto di materie argillose e di piriti di ferro, spesso di carbonato di calce ed ossido di ferro idratato, e perciò lo si sottopone ordinariamente ad una preparazione. Esso viene cioè esposto per qualche tempo alle influenze atmosferiche, per le quali la parte sua argillosa si disgrega, e le piriti di ferro si rendono solubili convertendosi in solfato. Poi il minerale così modificato viene lavato (*debourbage*), operazione questa che ne toglie pressochè interamente la parte argillosa. Alla Vieille Montagne lavoransi due maniere di minerale, l'uno che è rosso assai per mistura di sesquiossido di ferro, l'altro che è bianco. Il minerale rosso contiene circa 36,6 $^0/_0$ di zinco metallico, il minerale bianco ne contiene 46,6 $^0/_0$. Il primo, tuttochè meno ricco, è di più facile riduzione.

Il minerale lavato è sottoposto ad una operazione di torrefazione. Usansi a tal uopo forni di forma diversa nelle diverse officine. Nel Belgio s'adoprano forni a lavoro continuo, simili a quelli che servono alla cottura della calce: ne abbiamo l'immagine nella figura 457, la quale ne mostra lo spaccato. L'area del forno è conica; due focolari sono disposti di fronte l'uno all'altro (la figura non li mostra, giacchè lo spaccato è verticale alla linea che unirebbe i due focolari), i quali

hanno ciascuno un cammino che si dirama per parecchi canali, i quali apronsi in varie bocche *oo* disposte in 4 o 5 ordini a diverse altezze del forno, e lanciano in esso le fiamme loro. Le bocche sono in numero di 20 incirca, ed hanno una sezione di 1 decimetro quadrato. Nella parte inferiore del forno trovansi due lastre di ferraccio *ff*, poste l'una contro l'altra ad angolo di 45 gr.: ne emergono perciò due piani inclinati, i quali riguardano due aperture AA, o bocche di scaricamento, per cui si estrae il minerale torrefatto, come fassi nei forni da calce. Caricasi il minerale dall'alto. La torrefazione è continua giacchè continuo è il fuoco nei focolari laterali. Perchè la fiamma invada meglio il minerale si ha cura che al minuto si mescoli una proporzione conveniente di grosso. Il calore opera la scomposizione del carbonato di zinco e l'eliminazione dell'acido carbonico e dell'acqua, e rende il minerale più facile a triturarsi.

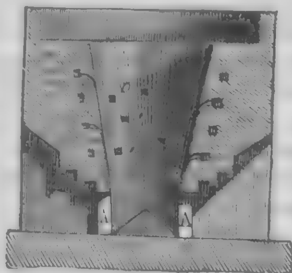
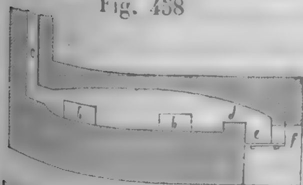
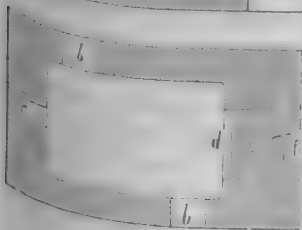

Fig. 457

Fig. 458



Fig. 459

Nelle officine inglesi la calcinazione del minerale di zinco si effettua in forni a riverbero. Le figure 458 e 459 ne rappresentano, la prima la sezione longitudinale dal focolare al cammino, la seconda la sezione orizzontale: *f* è l'apertura per la quale si carica il combustibile; *d* è un muricciuolo (*autel*) che separa l'area del forno dal focolare; *e* è la graticola su cui si carica il combustibile (litantrace), la cui fiamma deve lambire il minerale; *c* è il cammino; *bb* sono due aperture per le quali si carica il forno: l'area di questo è rettangolare ed ha m. 3,10 di lunghezza e m. 2,50 di larghezza. Il minerale si dispone sul

suolo del forno ad un'altezza di m. 0,15 incirca. Per le medesime aperture *bb* si estrae il minerale calcinato.

Più economico riesce il procedimento che seguesi per la torrefazione in Silesia ed in Carinzia, dove a tal uopo s'impiegano le fiamme perdute dei forni di riduzione delle stesse officine a zinco.

Il minerale torrefatto è triturato sotto macine e ridotto in polvere e passato al setaccio.

La riduzione dello zinco si eseguisce in apparecchi diversi, nei quali sempre si porta ad elevata temperatura un misto del minerale torrefatto con carbone.

§ **1687**. — *Metodo inglese.* — È una specie di distillazione per discesa (*per descensum*). Il forno che serve a tal uso è rappresentato in sezione dalla figura 460. Sotto una cappa assai grande, facente ufficio di cammino, e sopra un'area circolare, intorno ad un focolare F stanno collocati 6 crogiuoli *cc* di terra refrattaria: un vôlto basso li ricopre, in cui stanno scolpite altrettante aperture quanti sono i crogiuoli, aperture per le quali si eseguisce il caricamento di questi. Il fondo di ciascun crogiuolo è attraversato da un foro in cui s'introduce e si fissa una canna di ferro che passa per un foro corrispondente praticato nel suolo del forno, e che inferiormente corrisponde ad un recipiente *u* destinato a ricevere lo zinco ridotto. L'apertura superiore

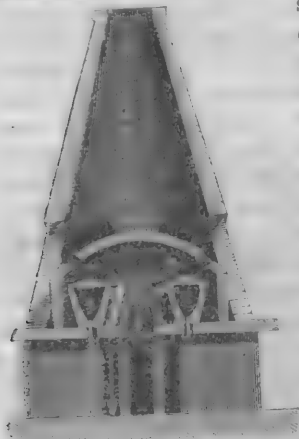


Fig. 460

del tubo *t* si chiude prima del caricamento con un turacciolo di carbone, poi il crogiuolo si riempie di un misto di minerale polverizzato e di un volume pari al suo di polviscolo di carbone. Chiudonsi i crogiuoli con coperchi, i quali poi si lutano con argilla. Il riscaldamento determina la reazione del carbone coll'ossido di zinco e la riduzione di questo, il quale non trovando altra via per cui uscire, passa pel tubo *t*, e condensato in gocciole si raccoglie nel vaso sottoposto u. In questo solevasi porre acqua destinata a raffreddare lo zinco, ed in cui perciò faceasi pescare alquanto il tubo *t*: la pressione anche

di poco momento che l'acqua esercitava sul vapore di zinco era causa per cui una parte di questo andasse perduta, passando tra l'orlo del crogiuolo ed il coperchio, vincendo l'ostacolo della lutatura. Tal pratica pertanto venne abbandonata. Di quando in quando s'introduce dal basso un'asta di ferro nel tubo *t* affine di distaccarne quel tanto di zinco che vi si solidifica, e che finirebbe per estruirlo.

§ 1688. — *Metodo di Liegi o Belga.* — L'apparecchio che adoprasi nelle officine belgiche per l'estrazione dello zinco è rappresentato dalle figure 461 e 462. Esso è un accozzamento di quattro forni, nei

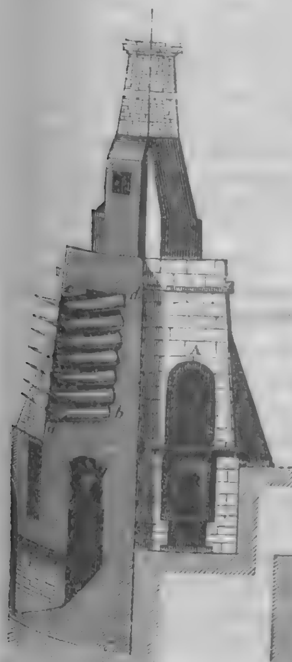


Fig. 461



Fig. 462

quali stanno collocati cilindri di terra refrattaria, che sono appunto i recipienti, nella cui capacità si effettua la riduzione dello zinco. F è

il focolare munito di graticola su cui bruciasi combustibile a lunga fiamma: la capacità del forno contiene 46 cilindri, collocati con leggera inclinazione, in 8 ordini successivi, dei quali i 7 inferiori ne contengono 6, il superiore 4. Ciascun d'essi si appoggia col suo estremo chiuso sul muro di divisione che separa un forno dall'altro, dove è appositamente costrutto un gradino; l'altro estremo che è aperto riguarda la faccia esterna del forno. Restano tra i tubi spazii sufficienti perchè la fiamma percorra l'altezza del forno, e tutti invadendoli li riscaldi. L'aria bruciata si disperde pei cammini *u u* che vanno a riunirsi in un cammino principale TT, munito di registro. I cilindri distillatori sono collocati in modo da terminarsi a fiore della faccia anteriore del forno, e quivi sono sostenuti da lastre di ferraccio collocate tra gli ordini loro successivi, e consolidate col mezzo di mattoni. La forma dei cilindri è rappresentata dalla figura 463: *a* ne è l'estremo chiuso, che si appoggia sul muro posteriore del forno; *b* ne è l'estremo anteriore aperto. La lunghezza di questi tubi è di metri 1,10, il diametro m. 0,15. All'orifizio aperto di ciascun d'essi si unisce un tubo conico di ferraccio *dc* (fig. 464), che vi si intro-



Fig. 463

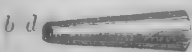


Fig. 464

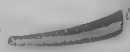


Fig. 465

duce a fregamento pel suo estremo maggiore *c*. All'estremo minore di questo tubo si annette ancora un'allunga di lastra di ferro *fe* (fig. 465), la quale fa l'ufficio di condensatore, ed il cui estremo libero *f* ha solo 2 cent. di diametro.

Per porre il forno in azione si chiudono gl'interstizii, che trovansi tra le lastre di ferraccio della faccia anteriore, con un muro provvisorio di frantumi di mattoni e cemento: poi si comincia a farvi fuoco. Dopo alcuni giorni di riscaldamento, si demolisce a grado a grado il muro provvisorio, ed a misura che una parte ne vien distrutta, si introduce un cilindro, e si fissa con cemento e mattoni colle lastre di ferraccio summenzionate. Così procedendo mano a mano, si compie la serie dei cilindri. Questi debbono essere fortemente riscaldati, prima che si introducano nel forno. Tutti i cilindri

essendo a sito, si procede al loro caricamento. Cominciasi allora dall'introdurvi una piccola carica composta di polvere di carbone, e di peso eguale di scorie di zinco (*crasses*), poi pongonsi in sito i tubi addizionali di ferro e le allunghe. Si chiudono le connessure con argilla, e si scalda fortemente il forno. Dopo 5 giorni si procede a lavoro regolare. Il miscuglio, da cui deve ricavarsi lo zinco, si fa con 500 chil. di giallamina calcinata, e 250 chil. di litantrace secco polverizzato. Entro ciascun cilindro si introduce il miscuglio col mezzo di una pala di lastra di ferro a lungo manico, e che ha la forma d'un canale (fig. 466), la quale piena si introduce entro il cilindro, e là si

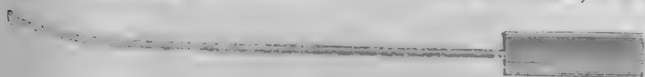


Fig. 466

rivolge in modo che la carica ne cada. Cominciasi dal caricare i cilindri inferiori, e si procede ai superiori. Ai cilindri si adattano i tubi conici di ferraccio; poi quando appariscono fiamme bianche azzurre, si uniscono le allunghe. 5 ore dopo il cominciamento del caricamento si fa una colata; la quale consiste nel togliere le allunghe (afferrandole colle mani involte in vecchi stracci), e scuoterle entro una cassa di ferro: ne cade un misto d'ossido di zinco e zinco metallico. Poi parecchi operai con raschiatoi di ferro distaccano dalla cavità dei tubi conici di ferraccio lo zinco che vi si è condensato, e lo fanno cadere entro coppe di ferro, dalle quali ancora liquido il versano entro stampi. Ripongonsi dopo di ciò le allunghe, e si continua la distillazione: dopo 2 ore si ripete l'estrazione dello zinco, e così ancora due volte ad intervalli di 2 o 3 ore. Dopo la quarta estrazione si procede al vuotamento dei cilindri; il che si fa introducendo in essi raschiatoi di ferro, e facendone uscire le materie residue. Si fa un nuovo caricamento, e dopo esso si eseguiscono le estrazioni colle norme descritte. Egli è durante il caricamento che si sostituiscono cilindri nuovi a quelli che si ruppero nella precedente operazione. Il calore del forno deve regolarsi in modo che i cilindri sieno tenuti a calore rosso-bianco o roseo; il riscaldamento vuole essere il più che possibile uniforme. La carica summenzionata di 500 chil. di giallamina e 250 di carbone si distilla in 12 ore, e fornisce 300 chil. di zinco, e 20 a 25 chil. di polvere zincifera essenzialmente formata di

ossido di zinco. Per 1 parte di zinco si bruciano nel forno 6 parti di litantrace a lunga fiamma. Il lavoro di un forno dura 2 mesi: si termina col far due cariche di polvere zincifera (quella che si raccoglie dalle allunghe) con $^1/_4$ od $^1/_3$ del suo peso di carbone; badando a che la temperatura del forno sia discesa al colore rosso-scuro, affine di evitare le esplosioni che avverrebbero, se troppo caldi fossero i cilindri, e lo svolgimento dei vapori di zinco si facesse troppo rapido (1).

§ **1689**. — *Procedimento di Silesia.* — Gli apparecchi distillatori, che si adoprano nelle officine silesiane, sono rappresentati dalle figure 467, 468, 469 e 470. Un forno riceve sopra due ordini paralleli 6 apparecchi distillatori, o muffole (fig. 468) MM. Il focolare C trovasi nel mezzo dei due ordini, munito di graticola e di ceneraio, a cui si ha accesso per mezzo di due scale. Un canale, che si apre ad uno degli estremi del forno, serve ad introdurre in questo il combustibile, la cui fiamma involge gli apparecchi distillatori, e poi si disperde per spiragli praticati nel vôlto. La forma delle muffole, o storte che dir si vogliano, è rappresentata dalle figure 469 e 470. Esse sono di ottima terra refrattaria, e si compongono d'una cassa rettangolare M, la cui parete superiore è incurvata a modo di vôlto. La parete ante-

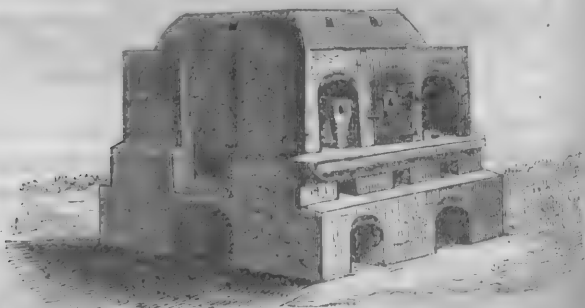


Fig. 467

(1) Modificazioni importanti nella costruzione dei forni a zinco descritti (forni belgici o di Liegi) furono proposte dal signor W. E. Newton: con esse l'autore si propone d'impiegare più utilmente il calore prodotto dal combustibile. Vedasi il *Technologiste*, anno 1852, pag. 225.

riore ha due aperture: una inferiore *a*, che è a livello del fondo, e si chiude con un turacciolo, che puossi rimuovere o riporre in sito a



Fig. 468

volontà. L'apertura superiore riceve un'allunga *bcd*, essa pure di argilla refrattaria, la quale è piegata ad angolo retto in *c*, e quivi è

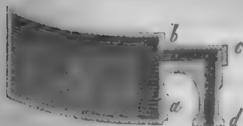


Fig. 469

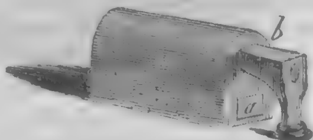


Fig. 470

pure munita di un'apertura, che tiensi chiusa con un turacciolo durante il lavoro della distillazione. Il canale rappresentato dall'allunga terminasi in *d* con sezione orizzontale, la quale, come il mostra la figura 467, si applica al piano esterno del forno, che è quivi aperto: al disotto di questo piano trovansi in corrispondenza delle allunghe altrettanti spazii vuoti, nei quali si raccoglie lo zinco che si distilla. La figura 467 mostra che lo spazio, in cui trovasi ciascuna muffola, può chiudersi con una porta di ferro, la quale ha tuttavia una porticina in corrispondenza dell'angolo che fanno i due bracci dell'allunga, che può aprirsi quando vogliasi aprire l'apertura in c pel caricamento della muffola, e che d'altronde tiensi chiusa, affinchè

l'allunga non si raffreddi. La lunghezza delle muffole è di 1 metro incirca: la loro altezza 0,50. Sulla graticola bruciasi litantrace: il misto di carbone minuto e di giallamina preparata s'introduce nelle muffole per l'apertura *c*, da cui togliesi il turacciolo, ed in cui si spinge un lungo cucchiaio cilindrico di ferro carico di miscuglio. La giallamina dev'essere in piccoli grani della grossezza d'un pisello: il carbone non dev'essere in polvere troppo minuta: queste precauzioni sono necessarie per evitare che si ostruisca l'allunga. Caricate le muffole, si procede alla distillazione, la quale dura 24 ore. Spirato il qual tempo, si toglie il turacciolo che chiude l'apertura dell'allunga in *c*, e si introduce una nuova carica. Dopo tre operazioni successive si procede al vuotamento della muffola, il che si fa per l'apertura su inferiore *a*, togliendone il turacciolo, ed estraendone la materia residua, la quale è di colore verdastro e semivetrosa.

Nel forno rappresentato dalla figura 467, le fiamme si disperdono per le aperture, che scorgonsi praticate sul vôlto. Giova all'economico impiego del combustibile il sopprimere queste aperture, e condurre le fiamme entro camere o forni a riverbero adiacenti, nei quali si eseguiscono così due operazioni, l'una la torrefazione della giallamina, l'altra il riscaldamento delle muffole destinate a sostituirsi a quelle che durante il lavoro si rompono (1).

§ **1690**. — Lo zinco ottenuto coi procedimenti descritti vuol essere rifuso: ciò si fa nelle officine silesiane entro vasi di terra riscaldati da una parte delle fiamme perdute del forno di riduzione. Lo zinco fuso si lascia in riposo, poi con una scumaruola si tolgono le fecce, che ne coprono la superficie: lo zinco mondato in tal maniera si versa entro

(1) Crediamo opportuno di accennare qui in nota una modificazione che venne introdotta nel procedimento Silesiano nelle officine a zinco di Lidognia, e che formò il soggetto di una lunga memoria del signor Menzel inserta nel giornale il *Technologiste* 1851, pag. 337. La modificazione consiste nel sostituire al riscaldamento diretto, col mezzo di un combustibile a lunga fiamma, il riscaldamento col mezzo di un forno gasogeno a corrente d'aria forzata, e nel disporre il forno che contiene le muffole a modo dei forni a riverbero. Non descriviamo questa maniera di costruzione per non eccedere i limiti che ci siamo imposti nel compilare questo Manuale, ma rimandiamo il lettore al periodico accennato. L'impiego di un forno gasogeno avrebbe il vantaggio di permettere l'applicazione di combustibili secchi, incapaci di produrre fiamma di per sè, quali sarebbero i litantraci secchi, le antraciti. La citata memoria è corredata di disegni che mostrano abbastanza la disposizione che sarebbe opportuna per forni costrutti sul principio indicato.

stampi leggermente riscaldati. La rifondita dello zinco può farsi assai bene entro forni a riverbero, nel cui suolo elittico è praticata una cavità emisferica, in cui viene a raccogliersi lo zinco fuso. Le fecce composte essenzialmente d'ossido di zinco sono riportate entro i forni di riduzione.

§ **1691**. — Lo zinco è per lo più adoperato nelle arti sotto forma di lamiera, la quale può avere da $^1/_{10}$ di millimetro fino a 3 millim. di spessezza. A temperatura comune, lo zinco sarebbe dotato di tale durezza, che il laminarlo riuscirebbe impossibile. Perchè esso si presti a questa maniera di lavoro, riesce necessario il portarlo ad una temperatura alquanto elevata, la quale deve oscillare tra +120° e +150°. A questa temperatura lo zinco acquista la necessaria malleabilità. Se si eccedesse il limite summenzionato, si potrebbe rendere lo zinco fragile, siccome avviene quando la sua temperatura si porta a +200°.

§ **1692**. — **Estrazione dello zinco dalla blenda.** — Il solfuro di zinco a blenda, di cui abbiamo già tenuto discorso altra volta, può esso pure servire all'estrazione dello zinco. Infatti se questo minerale si assoggetta a torrefazione in una corrente d'aria, esso viene bruciato dall'ossigeno, e si risolve in acido solforoso, che si sprigiona, ed in ossido di zinco, che rimane come residuo; il quale, se si scaldi convenientemente in mescolanza con carbone, verrà ridotto e fornirà zinco metallico. Teoricamente parlando, 100 di solfuro di zinco danno colla torrefazione 83,27 di ossido di zinco, da cui possono ricavarsi 67,03 di zinco metallico, e danno 32,97 di solfo, che si converte in acido solforoso. Se la torrefazione si eseguisca in apparecchio così congegnato, che l'acido solforoso si conduca entro camere di piombo, e quivi si cangi in acido solforico, 100 di solfuro di zinco darebbero 82,425 d'acido solforico supposto anidro, ovvero 101 d'acido solforico monoidratato. Da ciò si comprende come il solfuro di zinco possa impiegarsi utilmente tanto per l'estrazione del metallo, quanto per la fabbricazione dell'acido solforico. Dobbiamo qui rammentare che il solfuro di zinco è tra i solfuri metallici, per dir così, il più difficile a torrefarsi; che perciò giova che esso venga preparato col mezzo della divisione in masse non molto voluminose.

Incontrasi la blenda nei filoni metalliferi talvolta isolata, talvolta unita ad altri solfuri, come alla galena, alle piriti di ferro, alla calcopirite. Giova per l'estrazione dello zinco il sceverarla dai solfuri che

l'accompagnano, specialmente dal solfuro di piombo, giacchè l'ossido di piombo, che rimarrebbe come residuo della torrefazione, altererebbe i cilindri o le muffole durante la riduzione. Può la blenda torrefarsi entro forni analoghi a quelli che servono all'abbrustolamento delle piriti di ferro nelle officine ad acido solforico, e che descriveremo a suo tempo (vedi più sotto *Solfuro di ferro*) (1).

Rammentiamo inoltre ciò che dicemmo discorrendo del solfuro di zinco (§ 602 e seg.), che se esso (come in genere i solfuri metallici) venga a fortemente scaldarsi con un alcali caustico, cederà a questo il solfo, e convertirassi in ossido, il quale se trovisi in contatto con un corpo riducente, sarà ridotto in zinco metallico. Può pertanto ricavarsi zinco dalla blenda, vuoi nel suo stato naturale, vuoi imperfettamente torrefatta, purchè si fonda in un apparecchio conveniente in mescolanza con un fondente calcare, e con carbone. Su questo principio è fondato il procedimento metallurgico stato proposto dal sig. Brooman; col quale si conseguirebbe lo zinco ridotto anche impiegando le blende miste ad altri solfuri; col vantaggio notevole che questi ultimi in parte almeno ridotti a massa metallica si ricupererebbero. Con questo procedimento si potrebbe con vantaggio lavorare un misto di blenda e pirite ramosa, di blenda, pirite ramosa e galena, argentifera o no. La massa metallica conseguita, e privata di zinco, servirebbe all'estrazione del rame, del piombo e dell'argento (2)

(1) Il signor I. Graham ha descritto un forno per l'abbrustolamento delle blende e l'impiego dell'acido solforoso nel fabbricare l'acido solforico. La sua memoria si trova nel giornale più volte citato, *Le Technologiste*, anno 1853, pag. 292. La blenda in polvere è collocata sopra piani stabiliti in una specie di cassa, che è inviluppata in tutto il suo ambito dalla fiamma perduta di un forno a coke: una corrente d'aria lambisce la blenda, la quale si porta a temperatura molto elevata, e si smuove di quando in quando con un rastello. Il signor Graham ha annessa la torrefazione della blenda al forno a coke: questa operazione si fa pertanto coi solfi prodotti gasosi del litantrace. Il coke serve, secondo l'autore, a ridurre in un altro forno l'ossido di zinco in zinco metallico, che immediatamente si dirige a bruciarsi in apparecchi convenienti per convertirsi in bianco di zinco. Osserviamo col signor Graham, che la blenda torrefatta contiene ancora 4/5 del suo solfo, che perciò vuol essere ancora calcinata in un forno a riverbero, prima d'essere adoperata nella fabbricazione vuoi dello zinco metallico, vuoi del bianco di zinco.

(2) Vedasi la memoria del signor Brooman inserta nel *Technologiste*, anno 1851, pag. 625. — Abbiamo accennati i procedimenti di trattamento della blenda

§ 1693. — **Fabbricazione del bianco di zinco.** — I vapori di zinco portati in contatto dell'aria ardono con fiamma bianca, e si convertono in ossido anidro. Questo prodotto, che per la sua bianchezza si pregia come materia da sostituirsi alla biacca o carbonato di piombo, e da impiegarsi in sua vece nella preparazione delle vernici od olio seccativo, nella pittura, ecc., ha il pregio grandissimo di non annerirsi per le emanazioni d'acido solfidrico, di solfidrato d'ammoniaca, ond'è che le vernici e le pitture conservano, se preparate con esso, inalterata la loro tinta. A sopperire pertanto ai bisogni delle arti si immaginarono apparecchi, nei quali col minor dispendio possibile di lavoro e di combustibile si producessero grandi quantità di quest'ossido, e gli si donasse quella meccanica condizione di aggregazione, che lo rendesse capace di prestare i medesimi servigi, che si prestavano precedentemente dal carbonato di piombo. La sostituzione del bianco di zinco alla cerusa è un fatto che riflette direttamente l'igiene pubblica, e specialmente quella degli operai, i quali, nel lavoro che si richiede per la preparazione della cerusa, respirando questo preparato, che in polviscolo sottilissimo si mesce coll'aria, si espongono a danni gravissimi e di tristissime conseguenze.

Non è nostro intendimento di percorrere le fasi tutte di questa fabbricazione, nè di descrivere gli apparecchi diversi, che per tale oggetto si adoprarono, dopo che Courtois e Guyton di Morveau additarono la convenienza di surrogare il carbonato di piombo coll'ossido di zinco. Verremo piuttosto a descrivere gli apparecchi che furono stabiliti di recente dalla Società della Vecchia Montagna ad Asnières presso Parigi.

Le fig. 471 e 472 rappresentano, l'una l'elevazione, l'altra il piano dell'officina suddetta.

La distillazione dello zinco, o per dir meglio la sua evaporazione si eseguisce entro storte di terra refrattaria analoghe a quelle che si

per dirigere l'attenzione di chi attende alla chimica tecnica sulla possibilità di trarre partito di questo minerale, il quale assai abbonda presso di noi, e si rinviene sia nelle nostre Alpi, sia nelle montagne dell'isola di Sardegna. Incaricati da parecchi anni del saggio docimastico dei minerali metalliferi che formano oggetto di escavazioni di miniere, abbiamo più volte avuti tra le mani minerali di blenda ricchissimi, talvolta di pura blenda, dei quali, non dubitiamo, si potrebbe trarre utile partito per la fabbricazione dello zinco e del suo ossido (bianco di zinco), materie per le quali siamo interamente tributarii all'estero.

adoprano per l'estrazione del gas illuminante dal litantrace. La figura 473 ne mostra la forma. Scorgesi ch'esse hanno un orifizio alquanto

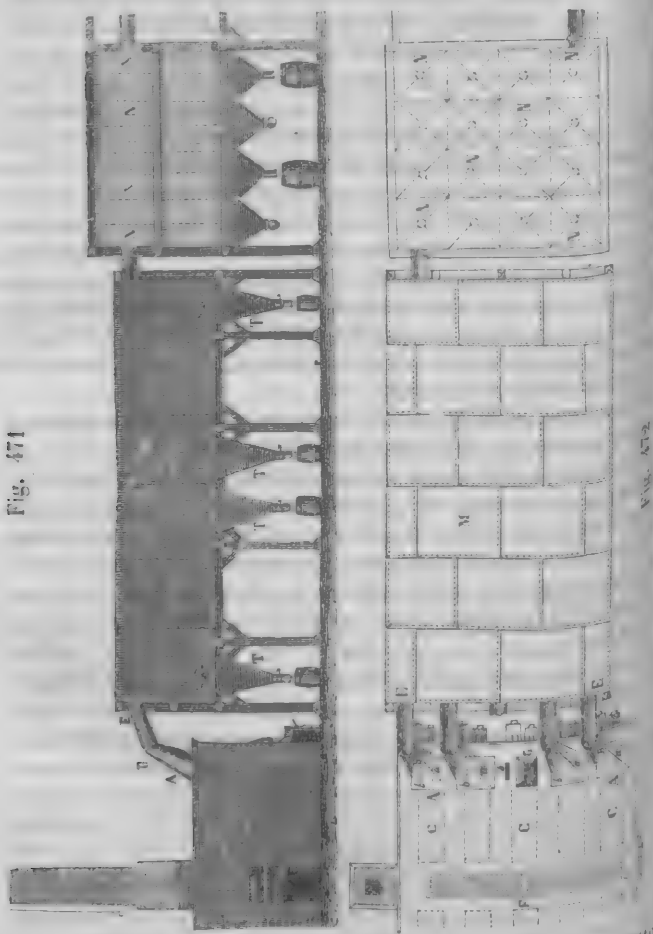


Fig. 471

Fig. 472

ristretto da un rialto che sporge sull'orlo loro inferiore, e ciò ad oggetto di impedire che lo zinco fuso non venga ad uscirne.

Le storte CC (fig. 472) sono collocate in un forno, nel cui mezzo è stabilita una graticola F, su cui si brucia combustibile a lunga



Fig. 473

fiamma; le storte, collocate a destra ed a sinistra della graticola, vi formano due ordini, ciascuno dei quali è di dieci storte ordinate a due file l'una all'altra sovrapposte, in modo tuttavia che la fiamma le possa tutte involgere e scaldare. I prodotti della combustione sono ricevuti da un cammino. Le facce laterali del forno presentano pertanto 10 aperture corrispondenti alle 10 storte: a ciascuna coppia di storte corrisponde un camerino G fatto a muratura (*guérite*), munito di porta in ferro, la quale permette di entrarvi, ed in cui sta ancora una porta minore, che si apre sola quando vuolsi caricare le storte, o sgombrarne l'orifizio.

Sopra ciascuno degli accennati camerini si innalza una cappa ad imbutó quadrilatero di lastra di ferro AB, la quale non si dirige verticale, ma alquanto si inclina all'uno dei lati, poi si continua in un ampio tubo di lastra di ferro E, che va ad aprirsi nelle camere, entro le quali deve raccogliersi l'ossido di zinco. Nella spessezza dei muri, che dividono i camerini (*guérites*), v'ha uno spazio vuoto *b*, che corrisponde appunto alla parte verso cui si inclina la cappa: questo, e lo spazio *a* del camerino sono alla loro parte inferiore provveduti di serbatoi o casse di ferro, nelle quali si raccolgono i prodotti, che non sono trascinati nelle camere di condensazione. I tubi BE si aprono in un'ampia camera M, tutta di lastre di ferro insieme accuratamente connesse, e sostenute da una robusta travatura. Il fondo di questa camera è provveduto di tramogge in lastra di ferro, le quali all'orifizio loro inferiore sono munite di registro, e di un collo di tela, che serve a far cadere l'ossido di zinco entro barili quando il prodotto dell'operazione si raccoglie. La camera M comunica col mezzo di un tubo con un secondo apparecchio condensatore, che è una serie di camere NN, le cui pareti sono fatte con una tela fitta, comunicanti le une colle altre, e divise da sepimenti disposti in maniera che l'aria carica di polviscolo d'ossido di zinco debba percorrerle tutte, prima dall'alto in basso, poi dal basso in alto. La quale disposizione

ha per oggetto di rallentare il corso dell'aria, e rendere più facile la deposizione dell'ossido. Ciascuna di queste camere è provveduta alla sua parte inferiore di una tramoggia, mercè cui l'ossido raccolto si fa cadere esso pure entro barili. L'ultima delle camere summenzionate NN si apre poi in un tubo, il quale conduce l'aria che ha percorso tutto l'apparecchio, in un cammino terminale in cui essa si disperde.

La descrizione dell'apparecchio fa comprendere facilmente come esso operi, e come con esso si ottenga l'ossido di zinco o bianco di zinco. Le storte essendo portate al calore rosso-bianco, apronsi le porte che corrispondono agli orifizii delle storte, nelle quali s'introduce lo zinco in pani: questo ben tosto si liquefà, e si evapora. I vapori metallici vengono a spandersi nel camerino che sta di contro alle storte, e quivi incontrano una corrente d'aria che vi si stabilisce mercè un'apposita apertura che trovasi in fondo al camerino. La combustione dello zinco quivi si effettua tosto: se non che le parti grossolane di questo prodotto, ed anche alcunchè di zinco metallico incombusto, cade immediatamente al basso del camerino stesso e si raccoglie nel serbatoio: una parte dell'ossido di zinco già pura, ma densa ed in masse alquanto grosse, cade nel compartimento *b*, di cui è provveduto ciascun camerino, e si raccoglie separatamente. L'aria frattanto che operò l'ossidazione dello zinco, carica di parti leggere di questo prodotto, s'impegna nel tubo BE, e penetra nella gran camera M, dove essa depone la massima parte dell'ossido che seco trascina; poi percorrendo le camere minori NN vi si spoglia interamente d'ossido, prima di uscire dall'apparecchio, e lanciasi nel cammino terminale. Durante il lavoro tengonsi chiuse le tramoggie TT della camera maggiore e quelle altresì delle camere NN. Di quando in quando sgombrasi l'orifizio delle storte dall'ossido che vi si fece aderente, ed all'uopo si ricaricano le storte stesse quando scorgesi cessato lo svolgimento di vapori. Di tempo in tempo apronsi le tramoggie, e tenendovi sotto un barile, vi si fa cadere entro l'ossido contenuto nelle camere. Il prodotto che si raccoglie nel compartimento *a* è di color bigio: è facile riconoscervi la presenza dello zinco metallico: esso infatti disciogliesi nell'acido cloridrico con isvolgimento d'idrogeno: il peso di questo prodotto rappresenta $^1/_5$ incirca dello zinco bruciato. Si lava questo con molta acqua, e se ne separa per levigazione l'ossido: il residuo è triturato e lavato ancora: l'acqua trascina

con sè una polvere bigia che si vende sotto la denominazione di *grigio di pietra*. L'ossido raccolto nel compartimento *b* è bastantemente puro perchè si possa immediatamente impiegare. L'ossido raccolto nelle camere è tanto più leggero, quanto più si depose lontano dalle storte.

§ 1694. — Dal prodotto bigio che dicemmo raccogliersi sotto le bocche delle storte puossi ricavare ossido di zinco bianco, con un procedimento di lavatura o levigazione. Gli apparecchi che servono a tal uopo sono rappresentati dalla figura 474: *a* è un serbatoio munito di chiavetta



Fig. 474

b, da cui si fa fluire acqua nel sottoposto recipiente *c*. In questo si pone l'ossido di zinco impuro, che si divide e si agita da un operaio col mezzo di un martello *d*. Nel recipiente *c* v'ha un sepimento che parte dal fondo e s'innalza fino a poca distanza dal pelo del liquido, il quale, oltrepassato l'orlo superiore del sepimento stesso, è obbligato ancora a passare attraverso al setaccio verticale *c'* prima di versarsi nel recipiente sottoposto *e*. Questo è diviso in parecchi compartimenti e e'' e^4 e^6 mercè sepimenti verticali ed altrettante traverse e' e''' e^5 e^7, il cui ufficio è di rompere la corrente del liquido prima che passi da un compartimento all'altro, ed esca finalmente per l'orifizio di scolo a versarsi nel canale *fg*. Rallentandosi così il movimento dell'acqua resa torbida per ossido di zinco sospeso, dassi a questo il tempo di far sedimento, cosicchè l'acqua di scolo più non ritiene che piccola proporzione di materia utile. Il canale *fg* è munito

di orifizii, pei quali l'acqua viene a fluire nei sottoposti tini $h h' h'' h'''$: quivi questa soggiorna quanto fa d'uopo (otto giorni) perchè ancora buona parte dell'ossido di zinco se ne separi : essa è finalmente spillata e condotta in una cisterna I fatta in muratura, dove essa rimane fino a chiarificazione compiuta, dando così ancora un deposito d'ossido di zinco. A suo tempo si raccoglie l'ossido che si depose nei compartimenti $e\, e''\, e^{4}\, e^{6}$ e nei tini $h h'$, ecc., ed ancora inzuppato d'acqua si porta entro filtri *aaa* di tela fitta di cotone, disposti come lo indica la figura 475: l'acqua cade sul suolo dell'officina, da cui opportunamente si elimina.



Fig. 475

La materia pastosa che si ottiene in tal maniera ha mestieri di venire seccata. Le figure 476 e 477 rappresentano l'apparecchio che

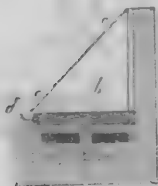


Fig. 476

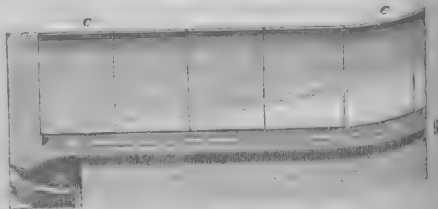


Fig. 477

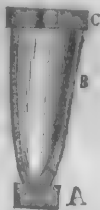
si appropria a tal uso. Sovra un'area rettangolare *b* di ferraccio o di ferro in lastra si pone l'ossido di zinco umido, sicchè ne risulti uno strato di 8 o 10 centimetri. Un coperchio *cc* copre tutta l'area dell'apparecchio, ed è formato di lastre di ferro zincato, le quali, indipendenti l'una dall'altra, tutte appoggiansi pel loro orlo inferiore sopra un canale *d* che raccoglie l'acqua, che si condensa sovr'esse, e vuol essere eliminata. All'un estremo dell'apparecchio v'ha un foco-

lare A, il cui camino orizzontale scorre per tutta la lunghezza della lastra metallica su cui sta l'ossido di zinco, e la riscalda rapidamente. L'acqua evaporata si condensa in parte sulla faccia inferiore delle lamiere $c\,c$, e sovr'esse scorrendo raccogliesi nel canale d, e si elimina: in parte si disperde, vaporosa ancora, quando l'una o l'altra delle anzidette lamiere si solleva affine di esplorare l'andamento della essiccazione, e sostituire pasta umida a quella che è già seccata. È cosa indispensabile che l'eliminazione dell'acqua si faccia rapida affinchè l'ossido di zinco riesca leggero e poroso, e facile a polverizzarsi: in caso contrario esso riuscirebbe denso e di difficile impiego.

L'ossido di zinco secco è pesto, e passato al setaccio e misto a quello delle camere per essere posto in commercio (1).

§ **1694** *bis*. — La preparazione dell'ossido di zinco venne modificata, quanto all'estricamento del vapore metallico, nell'officina di Grenelle presso Parigi (2). Alle storte o cilindri di terra si sostituirono crogiuoli essi pure di terra refrattaria B, la cui forma è rappresentata dalla figura 478, aventi 8 centim. di diametro alla loro base e 18 centim. alla bocca. Sono sostenuti cosiffatti crogiuoli da un piedestallo o zoccolo d'argilla A, e sono muniti di un coperchio C (fig. 479), nel cui centro v'ha un'apertura circolare D, per la quale si svolgono i vapori di zinco quando i crogiuoli caricati si scaldano nel forno a ciò destinato, e che è rappresentato dalle figure 480 e 481: la prima delle quali ne mostra lo spaccato longitudinale e la seconda lo spaccato trasversale. Nella prima scorgesi essere la costruzione del forno analoga a quella d'un forno a riverbero. Il fuoco si fa sulla graticola g, sotto cui v'ha il ceneraio f' chiuso da una porta f: $h\,h$ sono i crogiuoli in numero di 7 collocati sui loro sostegni, e disposti sul suolo del forno cui reggono gli archi $v\,v$: essi sono provveduti di coperchi, siccome fu detto precedentemente.

Fig. 478



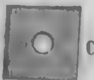


Fig. 479

Un vôlto costrutto a livello degli orifizii dei crogiuoli limita superiormente lo spazio che si percorre dalla fiamma, la quale dalla gra-

(1) Dell'impiego del bianco di zinco nelle vernici, e dei seccativi varii che con esso si adoprano si dirà nel vol. IV.

(2) V. Payen, *Précis de chimie industrielle.*

ticola camminando lungo il forno involge tutti e per ogni verso i crogiuoli, per poi perdersi in un camino, passando per l'apertura *n*.

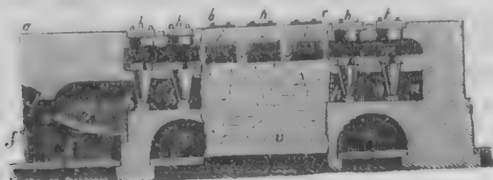


Fig. 480

Sopra i crogiuoli il forno è disposto in modo che i vapori di zinco incontrino una corrente d'aria, e per questa vengano bruciati, ed oltre che l'ossido generato passi insieme coll'aria a deporsi nelle camere di condensazione: *k k* sono aperture per le quali si può togliere i coperchi ai crogiuoli e caricarli di zinco quando è terminata una evaporazione; tali aperture tengonsi chiuse durante l'operazione con un turacciolo o coperchio di terra.



Fig. 481

Lo spazio che trovasi tra il vôlto del forno ed i crogiuoli ha aperture altrettante quanti sono questi ultimi, ciascuna delle quali si chiude da una porta *i*, in mezzo a cui è praticata un'altra porta minore *j* traforata, per la quale l'aria penetra a determinare la combustione dello zinco. La figura 481 fa scorgere chiaramente che l'aria penetrata per la porta *j* nello spazio che sovrasta ai crogiuoli, passa per un canale rettangolare *m* e dirigesi in *q* per imboccare il tubo *r*, che la conduce carica d'ossido di zinco nelle camere di condensazione. Su questo tragitto trovansi due cavità *n n*: nella prima di queste, che è più prossima a' crogiuoli, deponsi ossido misto con zinco metallico, da depurarsi con le lavature che abbiamo già descritto; nella seconda si raccoglie ossido più puro. Una terza cavità ancora è stabilita in *o* sotto all'origine del tubo *r*; colà è posto un registro orizzontale, col cui mezzo si fa cadere in *o* quell'ossido che si fosse deposto in *q*.

§ 1695. — Il bianco di zinco, dacchè divenne prodotto commerciale ad uso delle arti, andò tosto soggetto a numerose falsificazioni, per le quali se ne scemasse il costo ai venditori, e si accrescessero i guadagni. Quindi si rinviene il bianco di zinco falsificato con creta, con solfato di barita, con talco ridotto in polvere sottile (1). Ritengasi che il bianco di zinco puro si discioglie compiutamente e senza effervescenza nell'acido acetico, nel nitrico, nel solforico, nel cloridrico: che per l'incontro sciogliesi con effervescenza se sia misto con carbonato di calce; e che la sua dissoluzione riesce solo parziale quando contiene o solfato di barita o talco. Disciolto in acido acetico il bianco di zinco puro dà un liquido da cui l'acido solfidrico precipita interamente lo zinco in solfuro: il liquido superstite, filtrato ed evaporato, non deve lasciare residuo di sorta. Quando disciogliendo il bianco di zinco in acido cloridrico o nitrico si abbia un residuo insolubile, potrassi facilmente riconoscere se questo è di talco, al tatto suo untuoso e morbido, che specialmente si riconosce dopo l'essiccazione. Il solfato di barita, aspro al tatto e granoso, si riconoscerà quando prendendo una parte del residuo insolubile, e bagnatala con alquanto olio, d'olivo ad esempio, la si tratti al cannello alla fiamma riducente sul carbone; l'azione riducente del carbonio della fiamma e dell'olio, non che del carbone che serve di sostegno, converte il solfato di barita (BaO,SO^3) in solfuro di bario (BaS), il quale, posto su d'una lamina d'argento ed inumidito con acqua annerisce il metallo, trattato con acido cloridrico somministra acido solfidrico, e fornisce un liquido in cui una gocciola d'acido solforico produce un precipitato di solfato di barita, insolubile nell'acqua e negli acidi.

§ 1696. — **Determinazione dello zinco in un minerale.** — I minerali zinciferi, nei quali lo zinco trovasi allo stato d'ossido, possono sottoporsi ad un saggio docimastico che imiti il procedimento col quale si pratica in grande la estrazione dello zinco. Per ciò fassi mescolanza di un peso determinato di minerale con polvere sottile di carbone vegetale; il miscuglio s'introduce in una storta di terra refrattaria, al cui collo già alquanto lungo si aggiunge ancora un tubo

(1) *Craie de Briançon o pietra da sarto.* La consumazione di questa sostanza in Francia è, in questi tempi, ragguardevolissima; se ne esportano dal Piemonte ingenti quantità, e tutta (a quanto dicesi) s'impiega a mescerla col bianco di zinco. Le valli di Pinerolo sono quelle che la forniscono di bianchezza squisita.

di vetro che serva di allunga. La storta si pone in un fornello in cui si possa fortemente scaldarla a roventezza: col mezzo del riscaldamento si scompone l'ossido di zinco, e si riduce a metallo che si sublima condensandosi nel collo della storta, e talvolta anche in parte nel tubo di vetro addizionale. Terminata l'operazione, tagliasi il collo della storta, e si distacca dall'interna superficie lo zinco metallico che si pesa. Ad impedire che troppo aderisca lo zinco alla faccia interna del collo della storta, giova fregar questa prima dell'operazione con alquanta polvere di grafite. Se una parte di zinco non potesse staccarsi, converrebbe lavare la faccia a cui aderisce (sia della storta, che del tubo) con acido nitrico, in cui lo zinco si discioglie; poi evaporare la soluzione a secco e calcinare il residuo fino a perfetta scomposizione: il residuo è ossido di zinco (ZnO), dal cui peso si argomenta quello dello zinco che esso rappresenta, e che si computa insieme col peso dello zinco metallico separato precedentemente.

Quando si tratti di un minerale in cui l'ossido di zinco sia combinato in tutto od in parte con acido silicico, sarà mestieri aggiungervi insieme al carbone riducente alquanta calce od alquanta magnesia, sostanze le quali operino come fondenti, e tolgano con sè l'acido silicico, mentre l'ossido di zinco isolato si riduce.

L'operazione si condurrà come nel caso precedente.

Il solfuro di zinco o blenda, che, come dicemmo, è pure al presente tra i minerali dai quali si estrae lo zinco, vuol essere dapprima preparato alla riduzione, col mezzo della calcinazione all'aria. Con ciò il solfo si dissipa in acido solforoso, lo zinco rimane allo stato di ossido, che quindi si tratta col carbone, come dicemmo in precedenza, per distillarne lo zinco ridotto.

Per determinare per via umida lo zinco contenuto in una giallamina, se ne prenderà un peso determinato, e lo si discioglierà nell'acido cloridrico. Il liquido si evaporerà a secco, ed il residuo si ridiscioglierà con acqua bollente. Rimarrà, per lo più, per residuo alquanta silice resa insolubile. Il liquido contenente tutto lo zinco sarà saturato con un grande eccesso di ammoniaca che ridiscioglierà l'ossido di zinco dopo averlo precipitato. Se il liquido riuscirà torbido (per sesquiossido di ferro, allumina, ecc.) sarà d'uopo filtrarlo, poi aggiungervi soluzione di carbonato di soda in eccesso, ed evaporare a secco. Per tal guisa tutto lo zinco passa a carbonato insolubile. Ripigliasi la massa residua con acqua, e colla filtrazione si raccoglie e si lava il

carbonato di zinco, che poi si calcina e si converte in ossido, dal cui peso si deduce quello dello zinco.

La blenda può essere trattata direttamente con acqua regia: hassi così una dissoluzione di cloruro di zinco, con cui si procede come nel caso precedentemente descritto, evaporandolo a secco, ecc.

Cadmio.

§ 1697. — Del cadmio e delle sue proprietà, come dei preparati suoi che prestano qualche servigio alle arti, dicemmo già al § 707 e seguenti. Della preparazione industriale di questo metallo poco ci occorre di dire al presente, giacchè i procedimenti che per tale oggetto si seguono sono piuttosto operazioni da laboratorio che da officina.

Compagno dello zinco nella giallamina, ma più volatile che quello non è, si svolge con esso in vapori negli apparecchi che servono alla sua preparazione; quindi se raccolgasi il primo prodotto che si estrica e si condensa, si avrà una lega ricca di cadmio. Nelle officine silesiane (§ 1689) ottiensi nei primi periodi della distillazione di ciascuna carica una polvere bruna, la quale insieme ad ossido di zinco contiene ossido di cadmio in notevole proporzione.

Quando si abbia una lega di zinco e cadmio, d'uopo è procedere alla separazione dei due metalli per via umida. Per ciò si discioglie la lega nell'acido solforico o nell'acido cloridrico. La dissoluzione vuol essere schiettamente acida (essa contiene per lo più anche del rame). Per mezzo al liquido così ottenuto si fa scorrere una corrente di gas acido solfidrico, finchè più nulla non si precipiti da questo reagente, il quale converte in solfuro il cadmio (ed insieme con esso il rame), e non aggredisce punto lo zinco, in virtù della sensibile acidità del liquido. Il precipitato raccolto e lavato con acqua, è ridisciolto col mezzo dell'acido cloridrico concentrato, il quale lo scompone con isvolgimenti d'acido solfidrico. Il liquido ottenuto si svapora perchè se ne scacci l'eccedenza d'acido cloridrico. Il residuo si scioglie con acqua, a cui poi si aggiunge carbonato di ammoniaca in eccedenza. L'effetto di questo reagente consiste in ciò, che il cadmio ne viene precipitato in carbonato, mentre il rame convertito esso

pure in carbonato si ridiscioglie nel reagente medesimo. Se insieme coi solfuri di cadmio e rame si fosse precipitato alcunchè di zinco, il carbonato di ammoniaca lo precipiterebbe, ma insieme ridisciogliereble il precipitato carbonato di zinco. Il carbonato di cadmio si separa colla filtrazione, poi lavato, si secca e si calcina. Ne risulta ossido di cadmio, il quale si mesce con nero di fumo, e con esso si calcina in una storta di grès o di porcellana: ha luogo riduzione del cadmio, che come corpo volatile si distilla e si condensa nel collo della storta.

Nelle officine di Silesia raccogliesi la polvere bruna cadmifera sopraccennata, e mista con carbone si sottopone alla distillazione in una storta di ferraccio. Se convenientemente si modera la temperatura a cui si sottopone il miscuglio, il prodotto distillato è cadmio vicino alla purezza.

Ferro.

§ **1698. — Estrazione del ferro dai suoi minerali.** — Al § 714 e seg. abbiamo passati a rassegna i minerali di ferro più importanti, gli ossidi, i solfuri, il carbonato di protossido di ferro. Volendo ora discorrere dei procedimenti metallurgici coi quali si ricava il ferro dai suoi minerali, dobbiam tosto avvertire, che i soli fra questi che si prestino a tal modo di lavoro sono gli ossidi ed il carbonato di protossido. Dai solfuri potrebbesi estrarre ferro: ma l'opera sarebbe lunga e dispendiosa, e per soprammercato non fornirebbe ferro di buona natura, essendo grandemente difficile l'eliminare interamente il solfo, corpo che nuoce assai alle qualità del ferro metallico (§ 741).

§ **1699.** — I minerali di ferro, ossidi e carbonato, quando fossero puri, potrebbero fornire direttamente il ferro ridotto, purchè si facessero reagire con corpi avidi di ossigeno e capaci di toglier loro questo elemento. Rammentiamo qui la riduzione del ferro da' suoi ossidi, operata dall'idrogeno (§ 727), e l'azione riducente dell'ossido di carbonio che col soccorso del calore toglie l'ossigeno degli ossidi di ferro, mutandosi in acido carbonico. Sovra questi principii riposano procedimenti metallurgici che di recente vennero proposti, e dei quali si tentò la pratica applicazione. Ci accontenteremo di qui rammentarne sommariamente i principali.

Tale è il metodo proposto e messo in pratica dal sig. Renton di New-York (1), nel quale il minerale, dapprima polverizzato, si mesce con 15 o 20 % del suo peso di antracite (di qualità ottima, quali sono molte antraciti americane), combustibile che si preferisce agli altri carboni per tale uso. Il miscuglio è introdotto entro cilindri (di ferro?) chiusi non ermeticamente, i quali si riscaldano per alcune ore col mezzo del calore perduto di un forno a riverbero attiguo ai cilindri, dai quali il ferro ridotto si fa a tempo opportuno cadere sul suolo del forno suddetto, su cui esso si lavora in guisa da farne direttamente masselli di ferro malleabile. In questa seconda parte del lavoro una porzione del ferro si ossida e si converte in scorie insieme colle materie straniere che contenevansi nel minerale. Le scorie, la cui proporzione è piccola relativamente alla quantità del ferro lavorato, sono notevolmente ricche (60 % di ferro, 12 % di silice). Esse non vanno perdute, ma allorchè se ne ha una bastevole provigione si lavorano in una operazione accessoria per l'estrazione del ferro, in un forno fusorio, come se esse fossero un minerale di ferro comune.

L'autore osserva, non tutti i minerali potersi lavorare in tal guisa, ma solo prestarvisi quelli che sono quasi esenti da silice.

Non col carbone, ma coll'ossido di carbonio riduce il ferro dai suoi minerali il sig. Chenot, il cui procedimento si presterebbe alla produzione tanto del ferro in barre, quanto del ferro acciaioso e dell'acciaio (2).

Quest'autore opera sopra minerali per quanto è possibile puri. Pei minerali magnetici egli ottiene la voluta purezza, polverizzandoli e separandone la parte utile con una macchina magneto-elettrica (3). Il minerale così preparato, viene mescolato con una piccola quantità di calce o di litantrace, materiali solo destinati ad impedire l'agglutinamento del ferro durante la riduzione: poi s'introduce entro

(1) *Technologiste* 1856, p. 1.

(2) *Technologiste* 1856, p. 65.

(3) Consiste essenzialmente questa macchina in un magnete temporario (ferro dolce reso magnetico da una corrente galvanica, che a volontà s'interrompe e si ristabilisce), col quale si attraggono le parti metalliche (ferro ossidulato), e che trasportato poi carico di esse in luogo opportuno le lascia cadere quando cessa la corrente galvanica.

cilindri chiusi che si scaldano a temperatura elevata, e nei quali per uno degli estremi s'introduce ossido di carbonio, che in contatto del minerale, operandone la disossidazione, si cangia in acido carbonico, che esce per l'altro estremo dei cilindri. L'autore trovò essere necessario che l'ossido di carbonio sia quasi puro; ottenuto colla imperfetta combustione del carbone mercè l'aria atmosferica, esso è misto con azoto che ne rende debole l'azione riducente: egli preferisce perciò produrre l'ossido di carbonio conducendo a reagire con carbone scaldato a roventezza, l'acido carbonico quasi puro svolto vuoi dalla reazione di un acido sopra di un carbonato, vuoi dalla calcinazione del carbonato di calce (pietra da calce, marmo, ecc.). L'ossido di carbonio si cangia durante la riduzione del ferro in acido carbonico, che nuovamente si guida a reagire con carbone a rigenerare ossido di carbonio.



$$CO^2 + C = 2CO. \quad 2CO + 2O = 2CO^2 \text{ ecc.}$$

Il ferro ridotto trovasi spugnoso: se impuro, può ancora purificarsi col triturarlo, ed assoggettarlo all'azione della macchina magneto-elettrica. Del resto la spugna metallica può lavorarsi in modo da fornire ferro malleabile, essa può inoltre convertirsi in acciaio: perciò la s'imbeve di materia grassa, poi si scalda a segno che non le rimanga più aderente che una determinata proporzione di carbonio. La spugna metallica si assoggetta a valida pressione: con ciò essa si addensa ad $^1/_4$ del suo volume: poscia si scalda fortemente in modo da determinare l'agglutinamento delle sue molecole, ecc. (1).

Questi pochi cenni basteranno a far scorgere come il fatto della riduzione del ferro, mercè i gas riducenti, sia suscettivo di far passo dal laboratorio del chimico all'officina del metallurgo.

Non è tuttavia da dimenticarsi che se immancabile è il fatto della riduzione del ferro per mezzo dell'ossido di carbonio, riuscirà tuttavia sempre difficile l'ottenere un ferro che non sia più o meno ricco di carbonio. Rammentiamo qui le esperienze di Stammer, dalle quali

(1) Un procedimento analogo venne proposto dal signor Knowles (*Technologiste* 1850, p. 401). Egli opera la riduzione del ferro, vuoi coll'ossido di carbonio, vuoi col gas del litantrace, vuoi finalmente con vapori di corpi idrocarbonati (nafta, olio di bitume, canfino, ecc.). La riduzione è accompagnata da più o meno inoltrata carburazione. Moderando questa a seconda dei casi, si ottiene ora ferro, ora acciaio, ora ferraccio.

risulta che in circostanze analoghe a quelle che trovansi riunite nel procedimento del sig. Chenot, formansi carboni di ferro, nei quali la proporzione del carbonio può ascendere fino a 77,50 % (1). Che perciò sarà difficile che il ferro ottenuto non presenti i caratteri del ferraccio o dell'acciaio, a meno che nell'operazione della saldatura (nel forno a riverbero) il carbonio venga eliminato come nell'affinamento del ferro coi procedimenti comuni.

Non debbesi poi pretermettere come praticamente debba riuscir difficile il trovare minerali di ferro naturalmente puri, o che a purezza si possano condurre col mezzo della macchina magneto-elettrica, la quale solo si presterebbe al lavoro dei minerali sensibili all'influenza del magnetismo.

§ **1700**. — Se consideriamo alcuni dei procedimenti di fabbricazione del ferro già da lunga mano seguiti in parecchie speciali località, potrà scorgersi di leggieri che il principio sul quale essi si fondano è appunto la riduzione immediata del ferro dai suoi ossidi, in condizioni tali da ottenerne immediatamente il ferro malleabile. Tali sono il Catalano-Ligure, il Brossasco, il Catalano, ecc. (2). Diremo brevemente di quest'ultimo. Gli altri ne sono modificazioni, che non se ne allontanano per la parte essenziale.

Il forno in cui si eseguisce l'operazione è rappresentato dalle figure 482 e 483.

U è il focolare o crogiuolo destinato alla riduzione del ferro: esso ha forma di una cavità quadrangolare: la sua profondità è di m. 0,7: il suo fondo, formato di pietra granitica, adagiata su d'un letto di loppe e d'argilla, che è sostenuto da piccoli archi di mattoni, i quali ostano a che il fondo stesso senta l'influenza dell'umidore del suolo su cui si appoggia. Nel focolare U si distinguono quattro facce, la prima od anteriore *h* (fig. 483), quella che è dalla parte dell'officina, dicesi *chio*; la faccia opposta *i* dicesi faccia della *cava*: quella di sinistra *R*

(1) Vedi Scherer, *Lehrbuch der metallurg. Brannschweig* 1846. — *Technologiste* 1855, p. 228.

(2) Non accenniamo qui, per non essere troppo prolissi, i procedimenti speciali, i quali tengono luogo trammezzo al catalano (riduzione immediata a ferro metallico) e quello degli alti forni (formazione del carburo, poi decarburazione del ferro). Tale è il procedimento che seguesi in alcuni luoghi di Germania (Carniola ad esempio).

dicesi faccia dei *poggi*, e quella di destra *l* dicesi l'*ora* od il *contro-vento*. La faccia del *chio* è verticale, alta 0,65, ed è formata da tre pezzi di ferro, uno di mezzo (che dicesi *restanque*) e due laterali (dette *latairoles*) che la sostengono. Quella di mezzo serve ad appoggiarvi le sbarre di ferro, od i riavoli coi quali si impasta e si rimescola la massa di ferro già agglutinata, prodotta da una operazione. La faccia dei poggi è formata da parecchi pezzi di ferro collocati verticalmente l'uno sull'altro. La faccia di controvento è formata essa pure di pezzi di ferro sovrapposti gli uni agli altri, ma in modo da fare una superficie convessa *l*. La disposizione dei pezzi di ferro che formano le due facce, dei poggi e del controvento, si scorge chiaramente nella figura 481; *t t* sono i pezzi componenti la prima; *ss* sono quelli che compongono la seconda. La faccia della cava *i* è co-

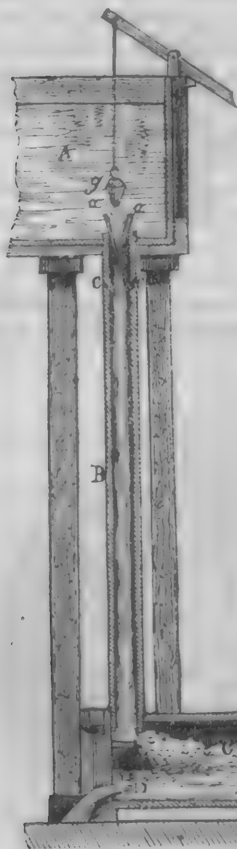


Fig. 482

strutta in mattoni, cementati con argilla, e si inclina alquanto in fuori ascendendo dal fondo all'orifizio del crogiuolo. Da queste disposizioni ne segue che la distanza dalla faccia dei poggi a quella del

contravento è maggiore in alto (m. 1,0) che in basso (m. 0,7). La distanza media dalla chio alla cava è di m. 0,6.

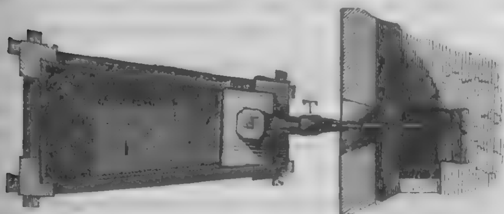


Fig. 483

Al focolare che abbiam descritto porta l'aria una macchina soffiante, detta *tromba eolica*, di cui si scorgono i particolari nelle due figure 482 e 483. A, è una cassa, o bacino, a cui si conduce l'acqua per mezzo di un canale, per lo più derivazione di quello che fornisce altresì la forza motrice di cui abbisogna l'officina. Alla sua parte inferiore è annesso un canale cilindrico verticale B, che inferiormente si apre in una cassa quasi rettangolare C. L'estremo superiore del canale B è provveduto di un imbuto *a a* per cui l'acqua vi s'introduce.



Fig. 484

A poca distanza dall'orifizio di quest'imbuto, sono scolpite nelle pa-

reti del tubo B due aperture C C. L'apertura superiore dell'imbuto suddetto può chiudersi più o meno da un turacciolo *g* sospeso ad una fune, e che con essa può alzarsi od abbassarsi mercè di una leva che è alla mano di un inserviente l'officina. Ordinariamente un focolare è provveduto di due tubi (B). L'uso delle disposizioni summentovate è facile a comprendersi. L'acqua, aperto essendo l'imbuto ad si precipita per esso nel tubo B e vi cade con velocità dipendente dall'altezza del tubo medesimo: frattanto nel discendere l'acqua determina aspirazione per le aperture C C, per le quali l'aria esterna s'inoltra e vien trascinata nella corrente discendente.

La cassa inferiore C è disposta in modo che pervenendovi aria ed acqua ad un tempo, questa si separi da quella, e l'una venga eliminata, l'altra spinta nel portavento. Per ciò l'acqua cadente viene a percuotere sopra un piano orizzontale *d* su cui la sua colonna si rompe. L'acqua cade sul fondo della cassa e si fa strada per l'apertura D: l'aria si trova compressa nella parte superiore della cassa stessa, ed imbocca il tubo E F, poi pel braccio G viene condotta nel portavento, che è un tubo di lastra di rame conico che si unisce al braccio G col mezzo di un manicotto di cuoio. T Il portavento è ricevuto da un tubo conico, detto ugello (*Tuyère*), formato da una lastra di rame piegata sopra se stessa, fissata nella parete del focolare che sovrasta la parte dei poggi: essa è inclinata di 35 a 40 gradi: l'aria che per essa si spinge nel focolare prende la direzione verso la parte inferiore del contravento.

§ **1701.** — Il lavoro della riduzione del ferro si eseguisce nel modo seguente. Suppongasi che siasi già eseguita un'operazione, e che si abbia già ottenuta dalla medesima una massa di ferro già lavorata al maglio (massello), l'operaio sgombra il focolare togliendone i carboni incandescenti che ancora vi rimangono, e le loppe che aderiscono alle pareti: ciò fatto, esso introduce nuovamente nel crogiuolo carboni accesi, finchè questo si sia riempiuto all'altezza dell'ugello. A questo punto un operaio colloca verticalmente e parallelamente alla faccia dei poggi una pala di ferro, dividendo così l'area del crogiuolo in due: la parte che risponde all'ugello e che deve essere doppia incirca di quella che guarda il controvento, è allora riempiuta di carbone, mentre nell'altra parte si carica minerale in frantumi della grossezza di una noce. A misura che la carica si compie si solleva la pala, e si continua a porre carbone da un lato e minerale dal-

l'altro, battendo quello e questo per assodarlo. Il minerale viene così a formare una specie di muro dfg che si solleva di metri 0,2 al disopra del contravento, siccome si scorge nella figura 484, ed il cui angolo in f si appoggia verso l'officina sull'angolo del chio, e dalla parte opposta sulla faccia della cava. La superficie della carica di minerale si ricopre allora di uno strato di brasca, ovvero sia di polvere di carbone che si batte e si addensa sovr'essa. Ciò fatto, si comincia a far agire la macchina soffiante, dapprima dolcemente, poi con maggior vigore. In questo primo periodo, in cui tuttavia già si effettuano la torrefazione e la riduzione del minerale, un operaio approfitta del fuoco assai intenso per ricuocere il massello dell'operazione precedente, già tagliato in quattro pezzi (tagliuoli), e dispor questi ad ulteriore lavoro sotto il maglio. I tagliuoli sono perciò collocati nel carbone acceso che sta sopra l'ugello. Frattanto la combustione del carbone si continua, ed è mestieri aggiungerne del nuovo, a cui si mesce inoltre minerale minuto od in *grani* (*greillade*) proveniente dal trituramento delle masse estratte dalla miniera: il minerale che così si aggiunge deve essere inumidito con acqua perchè non cada troppo facilmente tra i carboni.

Dalla descrizione del modo col quale si fa la carica del focolare, si comprende come proceda l'operazione: intorno all'ugello, dove l'ossigeno dell'aria abbonda, la combustione si fa gagliarda con produzione d'acido carbonico. Ma questo spinto dalla corrente dell'aria stessa lanciata dalla macchina soffiante passa attraverso al carbone che sta di contro al minerale, e si converte in ossido di carbonio. Questo gas eminentemente riducente si fa strada per mezzo al minerale, che per diffusione del calore è già portato ad assai elevata temperatura, e tale che per esso si produca la riduzione del ferro a metallicità. Una parte tuttavia del ferro non è ridotta che parzialmente, e portata a protossido: questa si unisce alla matrice che accompagna il minerale, e con essa forma una loppa molto fusibile, che in gran parte si raccoglie in fondo del crogiuolo, e che si fa colare per un foro che è praticato nella parte inferiore della faccia del chio. Dopo due ore dal principio della operazione, già una parte del minerale (quella che erasi versata sul carbone) si trova ridotta e convertita in ferro: l'operaio allora accresce la forza del vento, poi spinge un riavolo tra il minerale ed il controvento, e con precauzione fa sì che il minerale che già sentì maggiormente l'azione riducente dell'ossido di carbonio

si avvicini all'ugello. Nel medesimo tempo si caricano più sovente carbone e minerale in grani. Dopo 5 ore dal cominciamento della operazione tutto il minerale è disceso nel crogiuolo, convertito in una massa di ferro spugnoso: l'operaio v'introduce una spranga di ferro, e ne rimescola la massa, per ravvicinarne e riunirne insieme i frammenti. La quale operazione fornisce il massello, che estratto dal focolare si porta sotto il maglio dove è a replicati colpi battuto, così che ne schizzino le loppe liquide interposte, ed il ferro s'addensi e prenda corpo. Il massello è diviso quindi in due parti eguali (*massoques*), che si lavorano ancora al maglio, poi a loro volta ancora si dividono in due (*massoquettes*). Queste si riscaldano sul focolare durante il primo periodo dell'operazione che abbiamo più sopra descritta e sotto il maglio si conformano in verghe.

Il maglio che usasi nelle officine catalane, delle quali discorremmo finora, ha la forma rappresentata dalla fig. 485. Esso è formato da

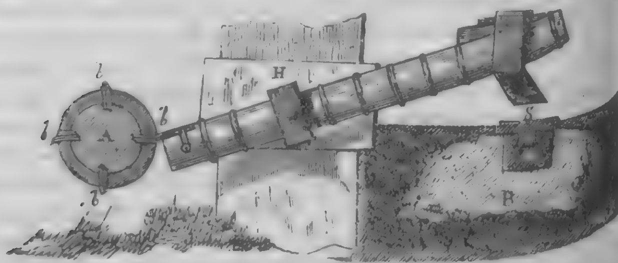


Fig. 485

una testa di ferraccio (*panne*) P pesante 600 chil. incirca, fissa ad un estremo di una trave robusta cerchiata di ferro; a due terzi incirca della sua lunghezza è l'accennata trave provveduta di un'armatura di ferraccio H, che porta due smaniglie (*tourilons*), le quali appoggiate sopra robusti sostegni servono di perni intorno a cui si muove con movimento d'altalena la trave stessa, il cui estremo opposto a quello che regge la testa (coda) è provveduto d'un appendice di ferro su cui vengono ad appoggiarsi i denti (*cames*) *b b b* di una ruota stretta, che è solidamente unita ad un asse orizzontale A, robusta trave, che porta poi ad uno dei suoi estremi una ruota a palmole, che

riceve l'impulso ed il movimento di rotazione da una corrente d'acqua cadente per un canale. Così ogni dente che si appoggia sulla coda, la deprime, innalzando l'altro estremo che porta la testa del maglio, la quale tosto cade quando, fuggendo il dente dalla coda su cui premeva, lascia questa sollevarsi liberamente. Sotto alla testa del maglio sta l'incudine di ferro S che per mezzo della sua base sporgente C s'incastra in un robusto sostegno di ferraccio r, che è poi a sua volta solidamente incassato in un grosso masso di legno B o di pietra granitica, nascosto nel suolo della fucina. Le dimensioni del maglio e suoi annessi, e la forza della corrente d'acqua che il mette in movimento sono congegnate per guisa che si abbiano da 100 a 125 colpi per minuto.

Il metodo descritto è quello che si segue nelle officine dei Pirenei: ogni operazione dura 6 ore, compreso il tempo che gli operai impiegano nel rompere il minerale e separarne il grosso da quello che è in grani. Il peso del massello che si ricava è di 140 a 150 chil. di ferro, per cui s'impiegano 470 chil. incirca di minerale, e 500 chil. di carbone. Usasi esclusivamente il carbone di legno come combustibile. Il prodotto che se ne ricava è ferro malleabile, che tuttavia contiene una proporzione sensibile di carbone, onde è che la natura sua ritrae spesso di quella dell'acciaio. Può tuttavia evitarsi la carburazione del ferro dirigendo la corrente d'aria sulla massa del ferro ridotto, ossia verso il fondo del crogiuolo: laddove se l'ugello si diriga piuttosto orizzontalmente, il ferro riceve una maggior proporzione di carbone.

§ **1702.** — Da quanto fu detto apparisce, 1° che in questo procedimento la riduzione del ferro è operata dall'ossido di carbonio; 2° che tale riduzione non si fa a temperatura considerevolmente elevata. Ostano alla produzione di intenso calore le dimensioni del focolare, la sua forma stessa, l'impiego di una corrente d'aria fredda ed umida ad un tempo. In tali condizioni la riduzione del ferro non è accompagnata da notevole carburazione; si aggiunge la direzione dell'aria che opera come ossidante.

La poca intensità del calore che si genera nel lavoro descritto avrebbe un inconveniente grave quando si lavorassero minerali assai abbondanti di matrice. L'eliminazione di questa troverebbe un ostacolo nella mancanza di fondente, giacchè alla carica del minerale non si aggiunge materia veruna che possa fare tale ufficio, se ne eccettui

le ceneri del combustibile. Quindi, come dicemmo, la necessità di ricorrere a minerali puri per quanto è possibile.

Le scorie che si formano durante l'operazione descritta sono ricche di protossido di ferro. Una parte del minerale ridotto solo a protossido si unisce alla silice ed ai silicati della matrice ed alle ceneri del combustibile e forma un silicato moltiplice fusibile assai, che, come fu detto, cola nel forno e si elimina pel foro della parte del chio. La scorificazione di una parte del ferro è condizione indispensabile perchè il ferro riesca puro a dovere, ma è pure cagione di perdita notevole di ferro, che altrimenti si ricupererebbe.

§ **1703**. — Alle ferriere catalane si approssimano assai quelle che sono stabilite sui nostri monti Apennini, e che diconsi *Catalano-Liguri*.

Il minerale che si lavora nelle ferriere Catalano-Liguri è il ferro ossidato (ferro oligisto) proveniente dalle miniere di Rio nell'isola d'Elba. Esso contiene per lo più alquanta limonite, e sesquiossido di ferro idratato. Si aggiungono al minerale frantumi di vecchio ferraccio, specialmente di utensili fuori d'uso. Inoltre si lavorano pure pezzi di ferro in rottami, evitando quello che come minuto, troppo è già ricco d'ossido. Il combustibile che vi si consuma è il carbone di faggio, di quercia e di castagno. La forma del focolare poco si scosta da quella delle vere fucine catalane. La carica per ciascuna operazione si compone di

Vena in grana	chil.	190,596
Vena in polvere	»	47,649
Ferraccio	»	23,824
Ferraglia (ferro rotto)	»	15,883
Carbone	»	428,841

Durante l'operazione si uniscono pure alla carica scaglie del maglio (battiture).

La totale operazione dura 6 ore incirca: se ne ricavano chil. 135 incirca di ferro in barre.

Le loppe o scorie sono ricche assai di ferro, di cui contengono fino a 52 % (1).

(1) Vedansi più minuti particolari intorno a queste officine nella memoria del signor C. Baldracco ingegnere delle miniere: *Ragguaglio sulle usine Catalano-Liguri*, ecc. Torino 1847.

Simili a queste erano le ferriere Brossasche (dal nome del paese Brosso, presso Ivrea) nelle quali lavorasi pure ferro oligisto fornito dalle montagne stesse di quella regione. Queste ferriere hanno da parecchi anni cessato il lavoro. Egualmente scemato d'assai è il lavoro delle officine Catalano-Liguri, e la ragione sta nel troppo forte consumo di combustibile che in esse si fa, e l'aumentarsi notevole del prezzo di questo materiale primo nel nostro paese, anche nelle regioni altra volta ricchissime di foreste. Là dove il carbone vegetale non è a vilissimo prezzo, le officine disposte a modo delle catalane non possono che trovarsi in perdita (1).

§ **1704**. — Dicemmo che nelle officine catalane si consuma incirca 3 volte tanto di carbone in peso quanto pesa il ferro che si ricava. È opportuno che qui si faccia da noi menzione di una modificazione che venne ora sono alcuni anni (2) introdotta nelle ferriere Catalano-Liguri da uno dei nostri ingegneri delle miniere dello Stato, il signor C. Baldracco, mercè cui l'estrazione del ferro riesce a costo notevolmente minore.

La quantità di gas ossido di carbonio che si solleva dal focolare durante il lavoro, ed arde con fiamma sopra la carica, rappresenta una non lieve parte del combustibile che si consuma in ciascuna operazione. Il sig. Baldracco pensò che util cosa sarebbe il condurla in una specie di forno a riverbero, dove si ponesse il minerale di ferro, a provarvi già fino ad un certo segno quelle modificazioni chimiche per le quali se ne isola il ferro metallico. Per ottenere lo scopo propostosi l'autore adottò le disposizioni indicate dalla figura 486: *a* rappresenta la sezione del focolare di una officina catalano ligure; sovr'esso si costruisce una specie di cappa *b* la quale comunica coll'area *c* di un vero forno a riverbero, a cui è annessa la canna *e* che s'innalza sin oltre il tetto della ferriera, e a 15 metri sopra il livello dell'area del forno. La canna, il forno e la cappa sono costrutti con mattoni refrattarii, e cerchiati di ferro. Alla base della canna in *d* è stabilita una graticola, la quale riceve una carica di vena in masse alquanto voluminose che quivi vengono lambite dalla fiamma. Una porta *g* serve all'introduzione della vena ed all'estrazione della me-

(1) Si aggiunge presso di noi la diminuzione dei diritti d'entrata sul ferro straniero, col quale il nostro non può far concorrenza che mercè una produzione condotta col massimo possibile risparmio di combustibile e di manodopera.

(2) Nel 1845. V. la Memoria succitata.

desima quando già fu bastantemente torrefatta. In *f* è praticata una porta la quale serve alla introduzione della vena già torrefatta entro

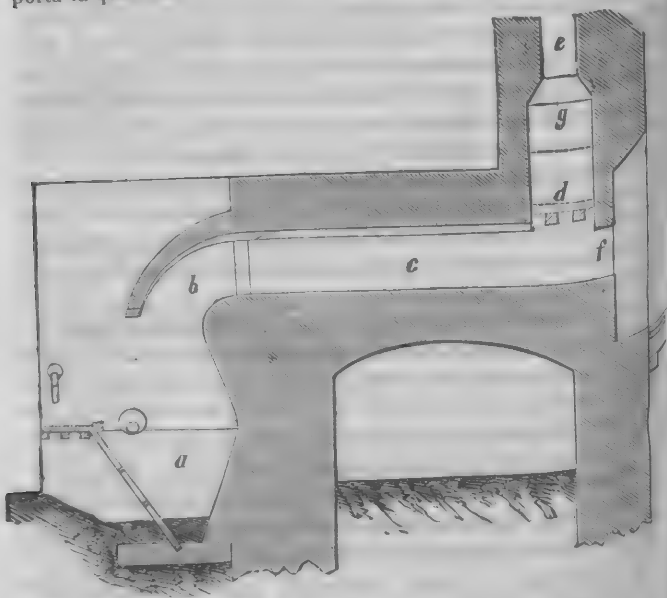


Fig. 486

l'area del forno a riverbero *c*. Queste indicazioni bastano a far comprendere in qual modo si conduca l'operazione. Sulla graticola *d* si pone la vena (minerale dell'isola d'Elba) in masse assai compatte e voluminose: la fiamma che le involge, le scalda notevolmente, così che esse vengono portate alla roventezza (rosso-bianco); tramanda la vena in questo periodo di tempo un notevole odore d'acido solforoso (1).

Tolta dalla graticola, la vena rovente è tuffata nell'acqua fredda: operazione questa che rende facile il rompere le masse assai compatte, che così di leggieri si riducono in grana, ed in parte in polvere.

(1) Questo odore è assai sensibile sul principio della torrefazione. La perdita in peso (acqua e solfo) è di 5 0|0.

S'introduce la vena in grana nel forno a riverbero per la porta *f* e vi si adagia sovra uno strato di carbone alto di m. 0,1. Quivi essa rimane durante tutto il tempo di una operazione, e si prepara ad essere lavorata nel forno e convertita in ferro. Lambita quale è dalla fiamma perduta sollevantesi dal focolare, ed in contatto col carbone su cui si appoggia, essa si trova circondata da un'atmosfera d'ossido di carbonio che ne opera in gran parte la riduzione, la quale è indicata da una perdita in peso di 10 a 12 % (ossigeno).

Nel forno stesso, e durante la torrefazione, si aggiungono alla vena il ferraccio ed il ferro in frantumi, che poi a tempo opportuno si spingono insieme alla vena con un riavolo che s'introduce per la porta *f* verso la cavità *a* quando, una operazione essendo terminata, si rinnova la carica del focolare.

Il lavoro della riduzione si conduce come all'ordinario suolsi condurre in fuochi catalani. Se non che la vena essendo già ridotta in buona parte nel forno a riverbero, prestasi a più pronta conversione in ferro: la qual cosa permette di portare le operazioni da 4 a 5 nelle 24 ore. Si ottennero in tal maniera tre vantaggi:

1° Migliorata la qualità del ferro prodotto.

2° Abbreviata la durata delle operazioni (da 6 ore a 5 e meno).

3° Scemata la consumazione del combustibile. Infatti le cariche si composero dopo questa innovazione di

Vena in grana	chil.	95,298
Vena in polvere	»	63,532
Ferraccio	»	23,824
Ferro in frantumi	»	31,766
Carbone	»	254,126

Ottenendosi da ciascuna operazione chil. 142,947 di ferro di buona qualità.

§ 1705. — Il metodo che è più generalmente seguito per l'estrazione del ferro dai suoi minerali consiste in due operazioni distinte. La prima è la riduzione del ferro e sua conversione in carburo (ferraccio, ghisa), la seconda la decarburazione del ferro e sua conversione in ferro malleabile.

L'apparecchio in cui si eseguisce la riduzione del ferro dai suoi minerali, e la sua conversione in ferraccio, dicesi *alto-forno* o *forno reale*. La figura 487 ne mostra con sufficiente chiarezza la forma. La

cavità di questo forno rappresenta due coni opposti per la base. Il cono superiore C, detto *camicia* (1), è formato internamente da un rive-

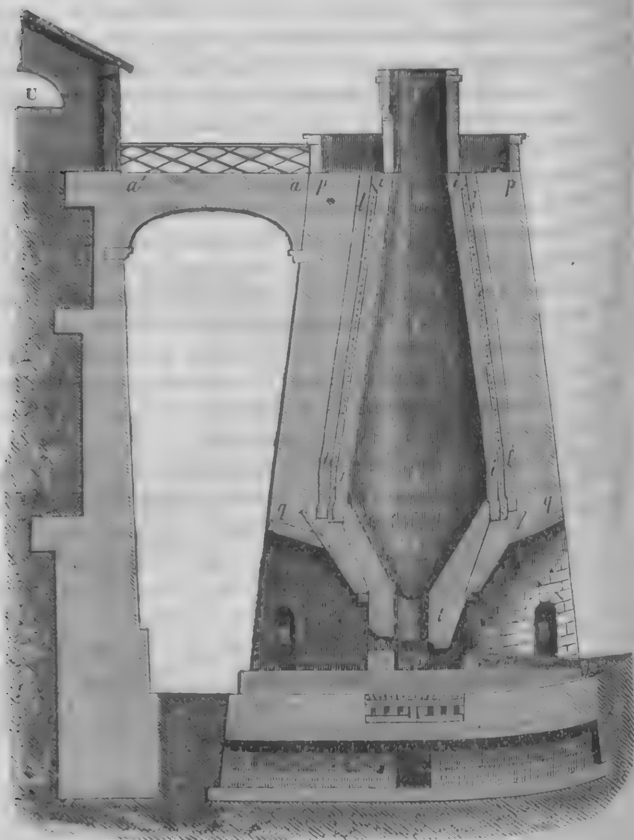


Fig. 487

stimento in mattoni refrattarii $i\,i'$ intorno a cui si collocò uno strato

(1) *Cuve* franc.

di scorie o loppe frantumate, poi un altro rivestimento ll' esso pure di mattoni refrattarii. Lo strato intermedio mentre rende minore la dispersione del calore nella massa delle pareti del forno, rende pure meno sensibili alle parti esteriori di questo le mutazioni di volume che avvengono nel rivestimento interno per le vicende di temperatura a cui esso soggiace. Il massiccio del forno pp' qq' è formato di pietra da taglio o da mattoni comuni. Il cono inferiore B, la cui base è volta in alto e corrisponde a quella del cono superiore, è detto la *sacca* (1), è formato da una robusta parete di pietre quarzose refrattarie (2). L'estremo superiore G del cono C dicesi *bocca* o *cammino* del forno (*gueulard* dei Francesi), ad essa sovrasta per lo più un cammino addizionale F, fatto in costruzione od anche di lastra di ferro. Ordinariamente si uniscono i due coni, non ad angolo vivo, ma col mezzo d'un breve tratto cilindrico detto *ventre*. Il cono inferiore si continua con uno spazio E, prismatico per lo più (talvolta cilindrico esso pure), detto *presura* (3) che poi si chiude in D in uno spazio che dicesi *crogiuolo* (*creuset*) destinato a raccogliere le materie fuse costituite da ferraccio e loppe. Il crogiuolo ha tre pareti continue con quelle della presura. Una quarta parete ha una disposizione speciale, giacchè per essa debbe farsi la colata, ossia l'estrazione del ferraccio e delle loppe. Perciò la parete t non si continua discendendo che a qualche distanza dal fondo del crogiuolo. Questa parete detta *caldatura* (4) è per questa ragione sostenuta da robuste armature di ferro. Il fondo del crogiuolo è formato da una pietra quarzosa, sotto cui si praticarono canali pei quali può l'aria esterna circolare: al di sotto dell'orlo della caldatura s'innalza come quarta parete del crogiuolo una forte pietra prismatica d detta *pezza* (5), il cui orlo superiore trovasi alquanto sporgente dinanzi all'orlo inferiore della caldatura. La pietra suddetta è fissata in sito col mezzo di una robusta massa di ferraccio che ne copre altresì la faccia anteriore (*dameplate* degli Inglesi). Alquanto sopra il livello dell'orlo della caldatura sono le tre

(1) *Etalage* franc.

(2) La maggior parte dei forni reali del Belgio sono interamente rivestiti internamente di pietre silicee, ed esternamente sono costrutti con mattoni.

(3) *Ouvrage* franc.

(4) *Tympe* franc.

(5) *Dame* franc.

altre facce del crogiuolo munite di aperture per le quali s'introducono le canne (1) (od ugelli), pei quali l'aria si lancia nell'interno del forno ad alimentare la combustione. La disposizione delle canne si può scorgere nella figura 488, la quale rappresenta la sezione orizzontale d'un forno reale con tre canne *o o o*, unite ciascuna col mezzo di un manicotto flessibile *t t* di cuoio col tubo di ferro che riceve l'aria dalla macchina soffiante. Ciascuna è inoltre provveduta di un registro mercè cui puossi regolare la quantità d'aria che per essa si lancia nell'interno del forno. Gli ugelli poi hanno una speciale conformazione colla quale si ovvia a che essi vengano alterati dalla elevatissima temperatura che si produce in prossimità del loro orifizio: ciascuno è involto in un astucchio (2) *a b c d* (fig. 489) di ferraccio

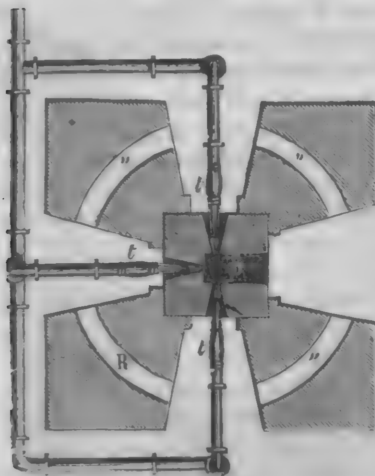


Fig. 488

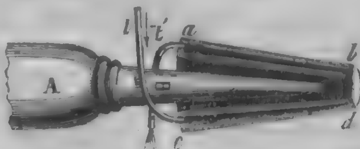


Fig. 489

a doppia parete, nel cui vano si conduce a circolare una corrente continua d'acqua fredda, la quale vi penetra per mezzo di un tubo

(1) *Tuyère* franc.
(2) *Buse* franc.

e ne esce per un altro *t'*. A, rappresenta la canna e T l'astucchio (*buse*) che l'avvolge. L'aria è spinta negli ugelli per mezzo di macchine soffianti, le cui dimensioni ed il cui lavoro debbono essere in proporzione delle dimensioni del forno fusorio e della quantità di minerale che vi si fonde (1). È cosa necessaria che la macchina soffiante, qualunque ne sia la costruzione, produca un getto regolare d'aria, non

(1) Non sarebbe qui il caso di descrivere le varie foggie di macchine soffianti che si adoprano nelle officine a ferro: esse tutte d'altronde si riducono a cilindri o casse, nelle quali si muovono stantufi capaci di premer l'aria e spingerla nei tubi, che poi si terminano nelle canne. Animelle opportunamente disposte permettono ingresso all'aria nei cilindri o casse, e ne precludono l'uscita, fuorichè pel tubo che va al portavento. Giova che l'aria spinta dalla macchina soffiante si raccolga dapprima in un serbatoio (detto dai Francesi *boite à air*). Questa disposizione rende meno sensibili le varietà di pressione che nel lavoro delle macchine soffianti è pressochè inevitabile. La figura 490 mostra una delle disposizioni più semplici per cosiffatte macchine. Il corpo della macchina è il cilindro A, in cui si muove lo stantufo P, il cui manubrio passa con esatto fregamento in un'apertura del fondo superiore munito di scatola stoppata (*boite d'étoupe*): due aperture *cc* servono a dare entrata all'aria nel cilindro, la superiore quando lo stantufo discende, la inferiore quando lo stantufo s'innalza. Due altre aperture *c'c'* ricevono l'aria che è spinta dallo stantufo, la superiore quando lo stantufo sale, l'inferiore quando esso discende. La figura mostra essere le quattro accennate aperture munite di animelle, per le quali si determina l'aspirazione dell'aria, e la sua espulsione, giacchè ad ogni muoversi dello stantufo esse muovonsi convenientemente, aprendosi o chiudendosi, ora per la pressione dell'aria esterna, ora per la spinta dell'aria interna compressa. L'aria spinta alternativamente per le due aperture *c'c'*, si aduna nel serbatoio B, da cui poi liberamente si lancia per l'orifizio *o* nei tubi dei portaventi.

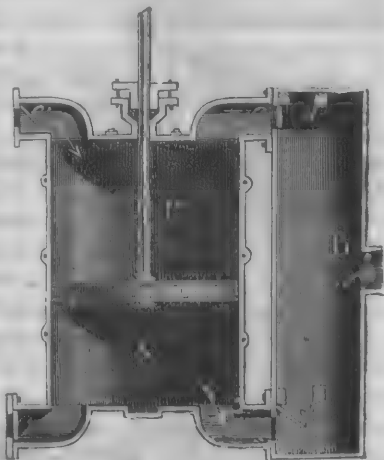


Fig. 490

interrotto, e sotto una pressione uniforme, la quale essa pure può variare a norma delle varie condizioni nelle quali si vuole operare la riduzione del ferro. La forza motrice col cui mezzo si dà movimento alla macchina soffiante è prodotta ora da una macchina idraulica, ora da una macchina a vapore. Nelle officine stabilite sopra grande scala (Belgio, Scozia, Francia, ecc.) per lo più parecchi forni fusorii sono disposti l'uno a poca distanza dall'altro, e ricevono il vento dalla stessa macchina soffiante, provveduta di tubi opportunamente diramati.

Pratica generale si è, quando la località il permetta, di stabilire l'alto forno sul pendìo d'una collina; da cui per mezzo di una comoda inclinazione, e per lo più di una piccola via a rotaie, si conducono alla bocca del forno il minerale, il combustibile ed il fondente necessario (*v.* fig. 487). Quando non sia una tale disposizione possibile, torna allora inevitabile il sollevare alla bocca i materiali suddetti, vuoi con panieri che, appesi ad una fune aggirantesi su d'un verricello, si sollevano pieni e si calano vuoti; vuoi con carretti che si fanno ascendere su d'un piano inclinato carichi, e, vuotati, si fanno per esso discendere con opportuno meccanismo.

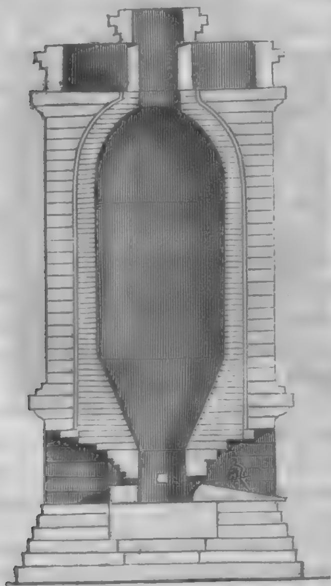


Fig. 491

§ **1706**. — La forma dei forni fusorii, tuttochè in genere si assomigli a quella che è rappresentata dalla figura 487, può tuttavia variare notevolmente. Così la figura 491 rappresenta la forma di un forno reale d'una ferriera presso Glascow. Vi si osserva essere esso nel suo ventre cilindrico, terminato superiormente da una volta quasi emisferica. Il crogiuolo è cilindrico esso pure.

Le dimensioni dei forni che descrivemmo variano pure grandemente da un luogo all'altro. Veramente giganteschi edifizii sono i forni fusorii del Belgio, della Francia, dell'Inghilterra, nei quali si riduce il ferro col mezzo del coke: l'altezza loro totale ascende spesso a 20 metri e più. Più umili sono in generale i forni reali, nei quali si adopera alla riduzione del ferro il carbone di legno: la loro altezza non oltrepassa per lo più 10 metri. Variabili sono altresì le dimensioni relative delle parti diverse dei forni accennati: ciò nullameno si possono ritenere come le più frequentemente seguìte le norme seguenti.

L'altezza della presura oscilla da $^1/_6$ ad $^1/_8$ dell'altezza totale del forno: il lato di questa parte (che come dicemmo è per lo più prismatica) varia da m. 0,50 (forni a carbone di legno) fino a m. 1,20 —1,50 (forni a coke). La base superiore della presura fassi in generale più grande della base inferiore corrispondente agli ugelli, la quale riesce di $^1/_3$ od $^1/_4$ minore della superiore. Il crogiuolo ha la stessa larghezza della base inferiore della presura; meno alto che largo, ha la sua dimensione maggiore nel senso della lunghezza. Le pareti della sacca sono in generale inclinate di 45 a 55 gradi. Il diametro del ventre, là dove si uniscono i due coni, è per lo più da $^1/_4$ ad $^1/_6$ dell'altezza del forno. L'altezza della camicia varia da $^2/_3$ a $^4/_5$ della totale altezza del forno. Il diametro della bocca oscilla da $^1/_3$ a $^2/_3$ di quello del ventre (1).

§ **1707**. — Vediamo ora come si proceda alla fusione del minerale. Lo scopo che cercasi di raggiungere esige: 1° che il ferro si riduca a metallo, e si carburi; 2° che le materie straniere che lo accompagnano si fondano in una loppa liquida che facilmente si separi dal ferraccio. Raramente avviene che la matrice del minerale sia di per sè fusibile a grado conveniente, e per ottenere questo scopo è mestieri gli si aggiunga un fondente. Se la matrice è silicea, uopo è ricorrere ad un fondente basico, ed è il carbonato di calce che si presta a tal uopo (il fondente calcare dicesi *castina*). Se per l'incontro il minerale fosse calcare, o

(1) Le ferriere della nostra valle d'Aosta hanno forni di piccole dimensioni, la cui altezza non oltrepassa 10 metri. Il diametro loro alla bocca è di 0,70 a 0,80. Noterò qui che alcuni di essi sono muniti alla bocca stessa d'un apparecchio con cui si scalda l'aria destinata ad alimentare il forno; altri hanno chiusa la bocca compiutamente con un coperchio che solo s'innalza quando s'introducono le cariche. Questa disposizione ha per fine il facilitare la presa dei gas perduti che si conducono nei forni a *pudler*, come diremo a suo tempo.

presentasse la composizione d'un silicato troppo basico, e perciò poco fusibile, sarebbe mestieri aver ricorso ad un fondente siliceo od a silicato d'allumina (detto *erbue*). L'argilla è la matrice che più spesso accompagna i minerali di ferro (ferri ocracei, schistosi, ecc.). L'esperienza ha dimostrato giovare aggiungere all'argilla (silicato d'allumina) tanto di calce che basti per formare un vetro in cui l'ossigeno dell'acido silicico sia il doppio di quello delle due basi riunite (ad esempio $Al^2O^3+3CaO+4(SiO^3)$, e che questo risultamento si ottiene quando, tenuto conto della quantità d'argilla contenuta nel minerale gli si aggiunga una quantità di carbonato di calce che corrisponda a $^2/_3$ della medesima. È inoltre importante il proporzionare esattamente la quantità del fondente alla quantità di matrice da eliminarsi, affinchè si eviti l'inconveniente del passaggio d'una parte del ferro allo stato di silicato nelle loppe; d'altra parte vuolsi pure che la matrice tutta si elimini, e ciò affinchè il ferraccio riesca quanto meno è possibile imbrattato di materiali estranei.

Il minerale non s'introduce nel forno che dopo alcune semplici operazioni di torrefazione e di lavatura. La torrefazione che può farsi in mucchi od in forni analoghi a quelli che servono alla cottura della calce (a lavoro continuo od intermittente) ha per effetto di discacciare l'acqua dal minerale, di scacciarne l'acido carbonico (quando si tratti di ferro spatico) e di eliminarne quel solfo che si contiene talvolta nel minerale stesso sotto forma di pirite. In generale i minerali piritosi debbono considerarsi siccome di cattiva natura, e si rigettano; ciò non pertanto accade talvolta che si abbiano solo minerali contenenti alquanta pirite, che mercè la torrefazione si possono ridurre ad essere capaci di venir lavorati. Il minerale torrefatto è per lo più posto entro fosse, nelle quali si fa venire una corrente d'acqua, ed in cui esso è contemporaneamente agitato, per lo più col mezzo d'una ruota mossa dall'acqua (*patouillet*). La lavatura può accrescere la proporzione del minerale utile, e scemare quella della matrice, specialmente se questa sia argillosa; nel qual caso, come leggera, facilmente viene sospesa nell'acqua, e con questa eliminata. Quanto ai minerali che per avventura fossero piritosi gioverebbe, dopo la torrefazione, l'abbandonarli a se stessi inumiditi con acqua, perchè i rimanenti solfuri se ne eliminassero mutandosi in solfati solubili.

Il combustibile che adoprasi negli alti forni è destinato a produrre il calore necessario alla riduzione e carburazione del ferro ed alla fu-

sione del ferraccio e delle scorie. In contatto immediato col ferro che si riduce, esso può influire grandemente sulla natura del prodotto, specialmente se solforoso. Da tale inconveniente è esente il carbone vegetale, che usasi in parecchie ferriere (Piemonte ad esempio): esso ha inoltre il vantaggio di somministrare ceneri alcaline che coadiuvano alla fusione delle scorie ed alla eliminazione del solfo. Là dove scarseggia il carbone vegetale usasi il coke preparato colla distillazione del litantrace; questo carbone è per lo più imbrattato di solfo, tuttochè meno solforoso che il litantrace da cui si ricavò. L'esperienza ha dimostrato che nella riduzione del ferro con siffatto combustibile, buona parte del solfo passa nel ferraccio, ed altera non solo le proprietà di questo, ma quelle altresì del ferro che se ne ricava. La presenza del solfo rende necessario il far sì che le loppe riescano più basiche (più ricche di calce) affinchè in esse passi una parte almeno del solfo allo stato di solfuro. Perciò si segue la norma di dare alle loppe una tale composizione che l'ossigeno dell'acido silicico sia eguale all'ossigeno delle basi. Le loppe riescono meno fusibili, e perciò la necessità di adoperare aria riscaldata. Ad evitare l'inconveniente grave assai della solforazione del ferro, il sig. Calvert, chimico di Manchester, suggerì con ottimo risultamento l'aggiungere alla carica del forno fusorio una conveniente proporzione di sale marino (1). Questo in presenza del solfuro di ferro e del vapore d'acqua si scompone: ne risultano cloruro di ferro e solfuro di sodio: il primo, reagendo col vapore d'acqua, si cangia in sesquiossido di ferro ed in acido cloridrico, che si disperde: il solfuro di sodio rimane nelle loppe.

Nei paesi nei quali i forni fusorii si alimentano di coke, è d'uopo che di questo prodotto si preparino giornalmente ingenti quantità, il che richiede ampio locale, e manodopera non lieve. Si cercò d'impiegare il litantrace nel suo stato naturale, e parve che la proprietà di cui questo combustibile gode di agglutinarsi e rigonfiarsi, ostasse alla pratica esecuzione di tale disegno. Si temette soprattutto che l'agglutinamento del combustibile rendesse irregolare il discendere della carica col procedere del lavoro del forno. Tuttavia in parecchie officine a ferro si fece con frutto la suddetta innovazione, senza che si corressero i pericoli temuti, forse in virtù della forma data al ven-

(1) V. la memoria del sig. Calvert. *Technologiste* 1853, p. 113.

tre del forno, reso piuttosto cilindrico che conico (1). Se il litantrace è solforifero, si corrono i medesimi pericoli che accennammo: gioverebbe qui pure l'impiego del sale marino. Ad ogni modo, certo è che quando si voglia avere ferraccio d'ottima qualità da cui si voglia ricavare ferro ottimo, converrà sempre, se lo si può, impiegare carbone di legno come combustibile (2).

§ **1708**. — Vediamo ora come si proceda nel lavoro di un forno fusorio, che noi supponiamo sia al principio d'una campagna, ossia nuovo affatto, o rimasto inerte per cagione di riparazioni.

Dapprima s'introduce nel forno una certa quantità di fasci di legno minuto, che occupino la capacità del crogiuolo e quello spazio che dev'essere occupato dalla *pezza*, la quale in questo periodo di tempo non è ancora in sito. Si accendono i fasci, ed una corrente d'aria si stabilisce pel corpo del forno, per cui i prodotti della combustione ne vanno lentamente e gradatamente scaldando l'interna parete. Un riscaldamento lento è indispensabile; se esso fosse rapido, le pareti del forno prontamente si romperebbero. Così continuasi per alcuni giorni finchè la parte interna delle pareti del forno sia secca a dovere. Egli è a tal punto che posta in sito la pietra detta *pezza* si comincia a gettar nel forno, e per la bocca, una quantità di combustibile che giunga fino alla sacca: poi l'essiccamento essendo già assai inoltrato si riempie interamente il forno di quel combustibile (carbone o coke) che deve servire alla riduzione, e si comincia a dare una corrente d'aria moderata, che si va grado a grado aumentando; la carica del combustibile si abbassa nel forno: egli è allora che si versa in questo una piccola carica di minerale e di fondente, poi dopo breve tempo uno strato di carbone, e quindi un nuovo strato di minerale e di fondente, ecc. La proporzione del minerale, tenue in principio,

(1) Nella gigantesca ferriera dei signori Dickson a Glascow vidi in azione 6 altiforni, lavoranti contemporaneamente, e tutti alimentati con litantrace nel suo stato naturale. Credo rammentarmi che essi forni aveano la forma indicata dalla fig. 491, cioè il ventre cilindrico.

(2) La nostra valle d'Aosta fornisce, colle sue ferriere, ferracci e ferri di eccellente natura. Il minerale che vi si lavora è ferro ossidulato magnetico proveniente da Cogne o da Traversella. Il primo può aversi purissimo ed esente da solfo. Il combustibile che vi si consuma è il carbone vegetale. Il ferro d'Aosta è nervoso e tenace e si fucina ottimamente. — In Isvezia quando vogliansi fabbricare ferracci per ottime artiglierie, s'impiega per la riduzione il carbone vegetale.

vassi gradatamente aumentando finchè si giunge a quella normale che l'esperienza ha dimostrata più conveniente, e che si conserva durante tutta la campagna (1).

Frattanto quando le prime cariche di minerale giungono alla parte inferiore del forno, cominciano esse a fornire ferraccio e loppe; le quali materie, rese liquide per virtù dell'intenso calore che si produce, colano e si raccolgono entro il crogiuolo, disponendosi in ragione delle loro densità in due strati, le loppe nel superiore, il ferraccio nell'inferiore. Quando il crogiuolo è pieno escono dapprima le loppe dall'orlo superiore della pezza, e scorrendo sul piano inclinato della medesima vi si solidificano e si distaccano (2); poi giunto essendo il ferraccio a riempiere da sè solo quasi tutto il crogiuolo, apresi un foro che è praticato a livello del fondo di questo, e lateralmente ad uno degli spigoli della pezza, e che durante la fusione sta chiuso da un turacciolo d'argilla, ed allora il ferraccio ne cola sul suolo dell'officina, e si conduce per via di rigagnoli a riempiere forme semi-cilindriche formate con sabbia battuta, nelle quali esso si rappiglia in pani (*saumons* dei Francesi). Durante questo tempo il lavoro della macchina soffiante si sospende: ma tosto che la colata è fatta, si ricomincia l'azione sua, e perciò la fusione. Sui pani, che tosto si raffreddano, si getta alquanta sabbia, che procura maggior lentezza nel raffreddamento. Le colate si fanno una o due volte in 24 ore.

§ **1709**. — Tale è in massima l'opera di un alto forno, in cui, come dicemmo, due operazioni distinte e successive hanno luogo, l'una di riduzione, l'altra di carburazione del ferro. La teoria di queste operazioni, o per dir meglio la spiegazione scientifica di esse è dovuta particolarmente ad un celebre metallurgo, il sig. Ebelmen, delle cui ricerche esporremo qui brevemente i risultamenti.

L'andamento della combustione entro il forno in pieno lavoro deve

(1) Prende il nome di *campagna* quel tempo più o meno lungo (da 2 a 6 anni), durante il quale il forno fusorio lavora continuamente, e che solo ha termine quando, per guasti avvenuti nelle pareti del forno, si rendono necessarie rilevanti riparazioni.

(2) Le scorie s'impiegano in alcuni luoghi come materiali di costruzione. Esse si raccolgono per ciò entro casse di ferro, nelle quali si solidificano. La proporzione delle scorie varia secondo la natura del minerale e la sua maggiore o minore purezza. Nei forni inglesi esse presentano un volume circa sei volte maggiore di quello del ferraccio.

essere, ed è difatto, il seguente. Là dove l'aria penetra abbondevole, cioè all'orifizio degli ugelli, la combustione si fa gagliarda quanto è possibile nelle condizioni che l'accompagnano (quantità di aria, temperatura di questa): il carbone vi è compiutamente convertito in acido carbonico. Tal combustione può giungere fino alla parte inferiore della sacca. Ma ben presto essa si rallenta, attesochè l'ossigeno vi si trova tosto interamente mutato in acido carbonico: se non che quivi s'incontra uno strato di combustibile, il quale partecipando della elevata temperatura degli strati sottoposti reagisce coll'acido carbonico mutandosi in ossido di carbonio. È una vera combustione questa, la quale tuttavia non è accompagnata da elevazione di temperatura; essa anzi è cagione di una notevole diminuzione di calore. Il gas acido carbonico mutatosi in ossido di carbonio occupa il doppio del suo volume primitivo. Ciò avviene nella sacca: alla parte inferiore della camicia il calore non è più che rosso-scuro a vece di rosso-bianco che era nella sacca. Il gas ossido di carbonio frattanto incontra il minerale a temperatura sufficiente perchè esso vi operi come riducente, così il ferro vi si riduce a metallicità. A questo punto la matrice non è ancora alterata. Dal punto accennato i gas si sollevano nel forno senza più operare chimica mutazione nei materiali che essi incontrano, che solo si essiccano. Da ciò si deduce, ciò che d'altronde le analisi di Ebelmen hanno messo fuor d'ogni dubbio, che i gas che percorrono il forno si costituiscono: 1° di acido carbonico, di azoto e d'ossigeno, a poca distanza dagli ugelli e nella presura: 2° che nel mezzo della sacca essi si compongono d'azoto e d'acido carbonico; 3° che sopra la sacca, ossia nella parte inferiore della camicia, essi si compongono essenzialmente d'azoto e d'ossido di carbonio; che poi se prendansi i gas a metà circa della camicia, vi si rinvengono nuovamente proporzioni notevoli d'acido carbonico insieme all'azoto ed all'ossido di carbonio che non fu impiegato nella riduzione. Dal che si scorge che i gas ossidanti nella presura divengono riducenti nella sacca, per operare come tali nella camicia (parte inferiore).

Seguendo ora inversamente il lavoro del forno, e considerando le mutazioni a cui vanno soggetti il minerale ed il fondente, vediamo che nell'alto del forno solo si essiccano i materiali tutti, e più e più finchè giungono circa alla metà inferiore della camicia. Quivi comincia la riduzione, e si continua fino alla sacca. Egli è qui che la tem

peratura comincia ad essere bastantemente elevata perchè le materie silicee, calcari ed alluminose della matrice del fondente si combinino in scorie e si fondano: nella sacca il ferro trovandosi ad elevatissima temperatura, in contatto col carbone si cangia in carburo. Questo poi e le loppe entrando nella presura si liquefanno per l'intenso riscaldamento, colano nella presura e cadono nel crogiuolo, attraversando rapidamente l'atmosfera ossidante che là regna. Se rapida non fosse la discesa del ferraccio, si troverebbe una parte di esso ossidata od almeno decarburata.

Può pertanto l'area d'un forno fusorio in via di lavoro considerarsi siccome divisa in parecchie zone, nelle quali si producono i fenomeni diversi, mercè i quali dal misto di minerale ferro e carbone emergono il ferraccio e le scorie.

Le succennate zone sono nella figura 492 indicate dalle linee trasversali *aa*, *bb*, ecc. La prima *ab* è detta *zona di riscaldamento* o *di essiccamento* (1), giacchè quivi debole è la temperatura, solo capace di discacciar l'acqua dai materiali della carica; la seconda *bc* è la *zona della riduzione;* quivi l'ossido di carbonio opera sul minerale sottraendone l'ossigeno e convertendosi in acido carbonico; la terza ed è la *zona di carburazione*. In questa zona il minerale ridotto si converte in carburo (ferraccio); la quarta zona *de* è detta *di fusione:* in essa la temperatura è elevata quanto basta per dare la liquidità alle scorie ed al ferraccio; la quinta zona *ef* è *di ossidazione;* sovrabbonda quivi l'ossigeno lanciato dalle macchine soffianti, mercè cui si genera unicamente acido carbonico. La zona ossidante è, come scorgesi, assai limitata; e ciò per la ragione che quantunque l'aria vi giunga continuamente lanciata dalle macchine soffianti, pure la presenza del carbone portato ad altissima temperatura, quivi già converte una parte dell'acido carbonico in ossido di carbonio.

Non è a dirsi che la delimitazione delle succennate zone non è suscettibile di precisione matematica, potendo, anzi dovendo l'estensione loro variare secondo la natura del minerale e del combustibile, secondo la quantità e la temperatura dell'aria che si lancia dalle macchine soffianti, e secondo altresì la forma del forno.

La temperatura delle zone diverse menzionate varia e va crescendo, come è naturale, dall'alto al basso. Così nella zona di essiccamento

(1) Vedi Scheerer, *Lehrbuch der metallurgie*. Braunsweig 1853.

la temperatura può portarsi fino a +300° incirca; nella zona di ridu-

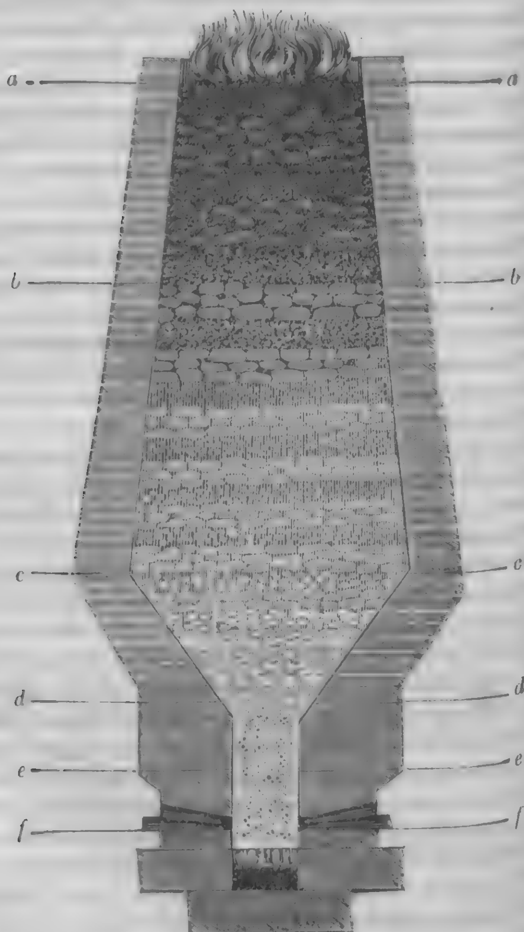


Fig. 492

zione essa è di +400° incirca nella sua parte superiore, e va cre-
scendo verso la zona di carburazione, dove la temperatura ascende a

tal grado che si calcola di +1000° a +1200°. Nella zona di fusione (presura) la temperatura ascende da +1600° a +1700° e 1800°, e finalmente si calcola la temperatura della zona di combustione da +2000° a +2650° (1).

Nella composizione dei gas che escono dalla parte superiore del forno (2) trovansi ancora idrogeno protocarburato ed idrogeno puro; questi gas provengono in parte dalla torrefazione a cui va soggetto il combustibile nella metà superiore del forno, che ne discaccia le materie volatili, ed in parte dalla reazione del vapore acquoso contenuto nell'aria della soffieria, il quale reagisce col carbone incandescente, producendo idrogeno, con ossido di carbonio ed acido carbonico. Una parte dell'acido carbonico che si estrica dal forno dipende pure dallo scomporsi del carbonato di calce adoperato come fondente, o dai carbonati esistenti nel minerale e nella matrice, non compiutamente scomposti durante la torrefazione (3).

(1) Vedi SCHEERER, op. cit.

(2) Qui non si parla che dei forni alimentati da carbone vegetale o da coke. Se adoprasi come combustibile il litantrace in natura, i gas che escono dalla bocca del forno debbono contenere i prodotti della distillazione secca del combustibile accenato, e specialmente l'idrogeno bicarburato.

(3) Poniamo qui i risultati delle analisi fatte da Ebelmen sopra i gas estratti da regioni diverse di un alto forno, alimentato da carbone vegetale.

Gas presi alla bocca del forno.

Acido carbonico	12,88
Ossido di carbonio	23,51
Idrogeno	5,82
Azoto	57,79
	100,00

Questi gas contenevano in volume da 4 a 9 0[0 di vapore acquoso.

Gas presi al basso della camicia.

Ossido di carbonio	35,01
Idrogeno	1,92
Azoto	63,07
	100,00

I gas pertanto che si estricano da un forno fusorio sono bastant-mente ricchi di materie combustibili perchè possano ancora imp-garsi a produrre calore: essi infatti, non appena giungono al cont coll'atmosfera, vi si accendono, e bruciansi con una fiamma azzur La loro combustibilità dà la ragione dell'impiego diverso che se n nelle ferriere, con notevole risparmio di combustibile.

§ **1710**. — Il ferraccio che si ricava da un alto forno può ess di varia natura. Vi influiscono il maggiore o minore grado di carb razione del ferro, onde principalmente hanno origine le differenz colore che si indicano coi nomi di *ferraccio bianco, bigio, nero*; quali denominazioni s'aggiunga quella di *ferraccio marezzato* (*f truitée*), denominazione che esprime come la frattura del ferracc mostri macchiettata di bigio sopra d'un fondo bianco..

Il ferraccio *nero* presenta alla frattura grossi grani, tra i quali distinguono facilmente pagliuole di grafite. Questo ferraccio può r vere l'impronta del martello, ma è facile a rompersi. Trattato con acido (cloridrico ad esempio), svolge idrogeno fetente per comp idrocarbonati, e lascia un residuo di lamelle grafitiche.

Gas presi a basso della sacca.

Acido carbonico	0,51
Ossido di carbonio	41,59
Idrogeno	1,42
Azoto	56,68
	100,00

Analoghi risultamenti si ottennero da Bunsen e Playfair nelle officine di G nia, e da Scheerer e Laugberg in Norvegia, nei forni a carbone di legno.

Analisi dei gas di un forno fusorio alimentato col coke. (Ebelmen)

	1	**2**	**3**	**4**	**5**
CO^2 . .	8,41	0,16	0,17	0,68	7,15
CO . . .	16,53	36,15	34,01	35,12	28,57
H . . .	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Az . . .	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I gas vennero presi: **1** presso gli ugelli, **2** a 0m,67 sopra gli ugelli, **3** al c tre del forno, **4** alla metà della camicia, **5** alla bocca.

Il ferraccio *bigio* è di colore bigio-scuro o bigio-chiaro; la sua frattura è granosa: la sua massa è porosa. Può limarsi, tagliare collo scalpello e forare. Trattato con un acido lascia minore proporzione di grafite. Il colore di questo modo di ferraccio può farsi più chiaro quando si raffreddi prontamente: la mutazione di colore proviene da che non fassi più separazione di grafite, ma il carbonio rimane uniformemente diffuso nella massa metallica. Il ferraccio, reso bianco per tale maniera, ha acquistato in durezza, ma insieme è divenuto più fragile. Trattato allora con un acido, fornisce abbondanti prodotti idrocarbonati, e non lascia sensibile proporzione di grafite.

Il ferraccio naturalmente *bianco* (il più povero di carbonio) si ricava particolarmente dai minerali manganesiferi. È duro, cristallino, resiste alla lima, non riceve l'impronta del martello: colla fusione riesce meno fluido che il ferraccio bigio, tuttochè di questo sia più fusibile. Trattato con un acido esso non dà residuo di grafite. La proporzione di carbonio può essere in esso variabile, e la sua durezza cresce col crescere del grado di carburazione. Il ferraccio bianco non usasi per formarne getti, ma si destina alla fabbricazione vuoi dell'acciaio, vuoi del ferro duro, o acciaioso, che dir si voglia.

§1711. — Il prodotto d'un alto forno, per quanto puri siano i materiali che lo generarono, pure sempre si allontana (or più ora meno) da un semplice carburo di ferro. Facciam cenno qui dei materiali stranieri che più spesso si rinvengono nel ferraccio. Essi sono: il *silicio*, corpo che ad alta temperatura, di per sè, è restìo alla riduzione, ma che in presenza del ferro, con cui possa combinarsi, riducesi assai facilmente. Un misto di ferro metallico in limatura, silice e carbone, arroventato fortemente fornisce siliciuro di ferro (Berzelius) anche quando non avvenga fusione. A più forte ragione si produce il siliciuro di ferro quando la temperatora sia tale da determinare la liquefazione. Tutti i ferracci sono siliciferi. Varia tuttavia la proporzione di silicio secondo la natura dei materiali impiegati, e secondo che la riduzione si fa a più o meno alta temperatura. Il ferraccio bianco contiene per lo più 0,5 % di silicio. I ferracci grigi e neri ne contengono fino a 3,5—4,86 %.(1). Combinato col ferro nel ferraccio in fusione, sem-

(1) È osservazione singolare questa, che il carbonio ed il silicio, nei ferracci bigi, ascendono sommariamente a 4—8 0|0, e che i ferracci bigi più ricchi di carbonio sono insieme quelli che sono meno ricchi di silicio.

bra il silicio capace esso pure di separarsi, in parte, dal ferraccio che si abbandoni a lento raffreddamento: trovasi infatti silicio nelle lamelle grafitiche dei ferracci, le quali, secondo le osservazioni di Schafhäutl, ne possono contenere fino a 4,93 % (1). Comunica il silicio durezza al ferraccio, ma lo rende meno tenace. Si elimina nell'affinamento del ferro.

Il *fosforo* è uno dei materiali che spesso si rinvengono nel ferraccio. Le ceneri dei vegetali, e perciò del carbone di legno, contengono fosfati. Parecchi minerali di ferro sono fosforati; possono pure contener fosforo i fondenti, esempio alcuni calcari contenenti apatite. La quantità del fosforo può, come è chiaro, variare grandemente da un ferraccio all'altro: essa può ascendere a 0,5—1—1,5—2,3, e fino a 5,6 %. Nuoce, come il silicio, ma in modo più pronunziato, alla tenacità del ferraccio, di cui esso accresce la fusibilità: onde è che il ferraccio (non troppo) fosforifero si acconcia alla fabbricazione di oggetti di gitto, nei quali non vogliasi una notevole tenacità. Per la fabbricazione del ferro in barre non si appropria un ferraccio fosforifero, giacchè male e solo imperfettamente il fosforo si elimina nell'affinamento. Con materiali fosforiferi (minerali, combustibili) il ferraccio si ottiene tanto meno ricco di fosforo quanto meno elevata è la temperatura della fusione, e quanto più ricchi di calce (non fosforifera) sono i fondenti.

Fra le materie straniere che costantemente si rinvengono nel ferraccio deve collocarsi il *solfo*. Esso anzi non vi manca mai, e proviene vuoi dai minerali di ferro, che spesso contengono solfuri, vuoi dalle ceneri dei combustibili che contengono sempre solfati. L'affinità del solfo pel ferro è tale che quando si scalda ferraccio bigio e solfo in un crogiuolo chiuso, formasi solfuro di ferro, e il carbonio si trova discacciato in forma di una specie di fuliggine. Alla tenacità del ferraccio poco nuoce la presenza del solfo in proporzione ascendente anche a 0,4 %: esso esercita una sensibile influenza sulla fusibilità del ferraccio che viene accresciuta. Nel raffreddarsi il ferraccio, se notevolmente solforifero, presenta un fenomeno per cui vengono spesso a guastarsi gli oggetti di gitto; esso cioè mentre s'ispessisce si rigonfia per gallozzole gasose che vi si producono. Nell'affinamento si elimina in parte il solfo, ma il ferro

(1) Vedi SCHEERER, op. cit.

prodotto riesce di cattiva qualità; onde è che minerali solforiferi debbono, per quanto è possibile, rigettarsi. Scemasi l'influenza dei materiali solforati col rendere ricche di calce le scorie, nelle quali buona parte del solfo riducesi a solfuro (1).

Il manganese è metallo che in molti minerali accompagna il ferro. Si notano specialmente come manganesiferi il ferro spatico ed alcuni minerali di ferro ossidulato e di sesquiossido di ferro (2). Gli ossidi del manganese passano in parte nelle scorie, in parte forniscono per via di riduzione manganese metallico che si unisce al ferro. La proporzione del manganese nel ferraccio può ascendere fino a 7 % incirca. Esso non nuoce alle qualità del ferraccio, e si considera come favorevole alla fabbricazione di buon ferro. La presenza del manganese, che in parte passa nelle scorie, rende queste facili a fondersi; onde è che coi minerali manganesiferi puossi ottenere la fusione a temperature basse; dal che si spiega come i minerali manganesiferi siano appropriati alla produzione del ferraccio bianco (povero di carbonio).

Oltre ai materiali stranieri suindicati dobbiamo accennare l'arsenico, l'alluminio, il calcio, il magnesio, siccome quelli che si rinvengono alcuna volta nel ferraccio, ai quali aggiungeremo il rame (3).

Per dare un'idea della composizione dei ferracci e delle proporzioni varie dei diversi loro componenti, poniamo qui in due tavole i risultamenti di analisi di varie specie di questo prodotto e di diversa provenienza (4).

(1) Abbiamo già accennato all'impiego del cloruro di sodio per scemare l'influenza dei materiali solforati sulla qualità del ferro.
Esperienze eseguite da Eck hanno inoltre dimostrato come il lanciare vapore acquoso nell'alto forno insieme coll'aria determini l'eliminazione di una parte del solfo allo stato d'acido solfidrico. (Vedi SCHEERER, op. cit.).

(2) Rammentiamo qui il ferro spatico che si estrae dalle miniere di St-Oyen che si lavora in alcune officine della nostra valle d'Aosta; quelli di St-Hugon (Savoia propria) e di St-Georges de Hurtière (Moriana), che sono ottimi minerali per la fabbricazione del ferraccio bianco, da cui si ottiene quindi coll'affinamento un acciaio, che dicesi *acciaio di fucina* (*acier de forge*).

(3) Pare che il ferro riducendosi, in contatto coll'azoto dell'aria, possa combinarsi con questo e convestirsi in parte in azoturo. Questa opinione non è tuttavia ammessa generalmente. Buff in un ferraccio trovò 0,26 0|0 di azoto.

(4) Vedi SCHEERER, op. cit.

Ferracci bigi.

	molto ricchi di carbonio							*meno ricchi di carbonio*				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Carbonio libero (grafite)	3,83	3,48	2,71	1,99	2,38	3,04	3,58	2,31	1,40	1,80	1,52	0,18
Carbonio combinato	0,48	0,95	1,44	2,78	2,08	0,57		0,95	1,20	0,40	0,30	1,00
Solfo	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce	0,005	0,18	0,06	0,35	1,40	0,60	3,75
Fosforo	1,22	1,68	1,22	1,23	6,08	—	—	0,15	0,39	1,50	0,95	0,38
Silicio	0,79	1,91	3,21	0,71	1,51	0,57	4,86	3,57	1,35	2,80	1,79	1,30
Alluminio	tracce	tracce	tracce	tracce	—	—	1,01	—	—	—	—	—
Rame	—	—	—	—	—	—	—	0,10	—	—	—	—
Manganese	tracce	tracce	tracce	tracce	7,42	—	—	1,25	0,30	—	2,60	?
Ferro	93,66	91,98	91,42	93,29	86,73	95,817	90,37	92,87	94,65	92,30	92,24	93,39
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Proporzione del carbonio	4,33	4,43	4,15	4,77	4,46	3,61	3,58	3,27	2,60	2,20	1,82	1,18

1 Ferraccio grigio-scuro al carbone di legno (pino) di Claustahl nell'Harz. **2** Ferraccio assai grigio della medesima regione al carbone di legno, ed all'aria calda (+90° R). **3** Ferraccio di Königshütte nell'Harz al carbone di legno ed aria calda a +200° R. **4** Ferraccio bigio (*halbirtes roheisen*) preparato coll'aria fredda. **5** Ferraccio bigio di Hammhütte ottenuto da un miscuglio di 14 parti di ferro spatico e 9 di sesquiossido di ferro. **6** Ferraccio grigio di Königshütte (il ferraccio nº **3** diede tracce di calcio e di magnesio. Il ferraccio nº **4** mostrò tracce di cromo e di vanadio; il nº **5** tracce di magnesio). **7** Ferraccio bigio francese. **8** Ferraccio bigio di Magdesprung nell'Harz. **9** Ferraccio inglese molto acconcio per la fabbricazione di oggetti di gitto. **10** Ferraccio inglese (Clyde) egualmente appropriato a fabbricare oggetti di gitto. **11** Ferraccio bigio-bianco della medesima provenienza del precedente. **12** Ferraccio bigio-bianco, di provenienza francese (Firmy, dipart. di Aveiron).

	Ferracci bianchi											
	più ricchi di carbonio							*meno ricchi di carbonio*				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Carbonio	5,80	5,44	5,14	5,41	4,26	3,82	3,18	3,02	2,91	2,75	1,91	1,40
Solfo	0,65	—	0,002	tracce	—	0,05	—	tracce	0,01	0,58	1,11	0,30
Fosforo	—		0,08	tracce	—	0,05	—	0,40	0,08	—	—	2,30
Silicio	1,86	0,18	0,56	0,37	0,08	0,47	0,53	0,53	0,001	0,38	1,01	4,10
Alluminio	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,06	—
Arsenico	4,05	—	—	—	—	—	—	—	—	4,08	—	—
Azoto	0,87	1,20	—	—	0,75	—	0,95	—	—	1,04	0,72	—
Rame	—	0,17	—	0,18	—	0,08	—	0,11	—	—	—	—
Manganese	—	4,00	4,50	4,24	0,85	6,95	0,22	3,27	1,79	—		?
Ferro	86,66	88,96	89,718	89,80	94,06	89,65	95,14	92,25	95,209	91,26	95,19	91,90
	100,00	100,00	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	99,59	100,000	100,00	100,00	100,00

1 Ferraccio bianco di Alais (Spiegeleisen). **2** Ferraccio bianco (contiene 0,12 di stagno). **3** Ferraccio bianco di Hammhütte ottenuto con 14 parti di ferro spatico e 9 parti di sesquiossido di ferro bruno. **4** Ferraccio bianco di Lohhütte presso Müsen ottenuto con ferro spatico. **5** Ferraccio cavernoso (*grossluckiges* R.). **6** Ferraccio bianco di Mägdesprung nell'Harz ottenuto con ferro spatico. **7** Ferraccio bianco a piccole soffiature (*kleinlukiges* R.). **8** Ferraccio bianco agro (*grelles*) di Mägdesprung ottenuto con ferro spatico e scorie di affinamento. **9** Ferraccio bianco proveniente da Hammhütte (Sayn-Altenkirchen). **10** Ferraccio bianco francese proveniente da Alais. **11** Ferraccio bianco francese di Creuzot. **12** Ferraccio bianco francese, grandemente fragile, proveniente da Firmy.

§ **1712**. — La composizione delle scorie è, come facilmente si presume, assai variabile, in dipendenza delle diverse materie che si contengono nei minerali, nei fondenti e nel combustibile. Esse consistono essenzialmente in un doppio silicato di allumina e di calce contenente,

Silice	da 45 a 55 %
Calce	da 25 a 35 »
Allumina	da 15 a 20 »

Nei forni che lavorano col coke si cerca di rendere più ricche in alcali le scorie, affine di far sì che una parte del solfo passi nelle medesime.

Poniamo qui i risultamenti di alcune analisi di scorie di alti forni eseguite da Berthier.

Scorie provenienti dal trattamento di minerali di ossido di ferro.

Silice	44,4	60,0	39,0
Calce	28,4	20,6	19,6
Magnesia	1,6	7,2	2,4
Allumina	17,0	7,4	26,0
Protossido di ferro . .	4,4	3,0	5,0
Protossido di manganese	2,0	3,6	»
	97,8	101,8	92,0

Scorie provenienti dal trattamento di minerali di carbonato di ferro.

Silice	56,0	64,0	45,4
Calce	13,0	8,0	4,2
Magnesia	9,3	5,0	8,6
Allumina	6,5	9,0	4,6
Protossido di ferro . .	5,0	9,0	1,8
Protossido di manganese	9,5	7,0	33,4
Solfo	»	»	0,7
	93,3	102,2	98,7

Scorie provenienti da un forno alimentato con coke.

Silice	35,4	46,6
Calce	38,4	28,3
Magnesia	1,5	»
Allumina	16,2	18,8
Protossido di ferro	1,2	1,8
Protossido di manganese . .	2,6	2,6
Solfo	1,4	1,2
	96,7	99,3

Dobbiamo rammentare qui le osservazioni del signor Desfosses, e quelle di Playfer e Bunsen (1), dalle quali risulta generarsi cianuro di potassio negli alti forni alimentati con carbone di legno, per la combinazione del carbonio coll'azoto atmosferico, in presenza del potassio che si riduce.

§ **1713.** — Dicemmo che ad alimentare la combustione lanciasi nell'alto forno per mezzo delle macchine soffianti una quantità d'aria determinata. Questa, quando suppongasi alla comune temperatura, mentre attivando la combustione del carbonio genera calore, assorbe di questo una parte per giungere ad equilibrare la sua temperatura con quella del carbone e del minerale che si riduce. V'ha adunque una parte del calore così prodotto che a questo solo fine viene impiegato, che perciò non produce effetto utile. È cosa evidente che se l'aria si riscaldi prima d'essere lanciata nel forno, una maggior quantità di calore potrà prodursi consumando la medesima proporzione di carbone, e la fusione potrà effettuarsi a temperatura più elevata che nel caso in cui l'aria lanciata fosse fredda, sicchè si ottenga la liquefazione di materiali che sarebbero in caso contrario refrattarii; ovvero potrà ottenersi il medesimo effetto utile di fusione con minor dispendio di combustibile. Quindi è che in questi ultimi anni si adottò generalmente dai proprietarii di forni fusorii di scaldar l'aria prima che si lanci negli alti forni, conducendola per mezzo a tubi o canali disposti in un focolare dove soggiacciono a più o meno intenso riscaldamento. Come è facile a comprendersi, la disposizione degli ap-

(1) *Technologiste* 1847, p. 628.

parecchi a tal uopo può variare grandemente; ne mostreremo uno nelle figure 493 e 494, le quali rappresentano la prima una sezione

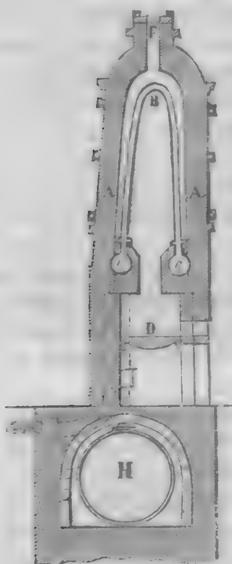


Fig. 493

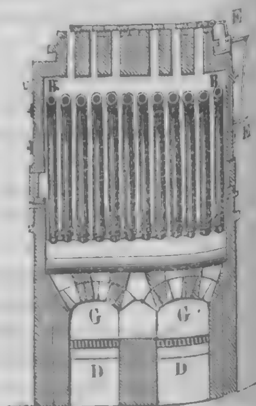


Fig. 494

trasversale, la seconda la sezione longitudinale dell'apparecchio a riscaldamento d'aria più comunemente usato in Inghilterra. AA è una camera costrutta in muratura che sta sovra un focolare munito di graticola in D. La camera stessa è separata dal focolare per mezzo di due volti, nei quali sono praticate in costruzione le aperture GG (fig. 494). La parte superiore della camera si termina con un vòlto munito nella sua lunghezza di parecchie aperture F che fanno l'ufficio di cammino, e sono armate di un registro EE che può a volontà chiudersi od aprirsi secondo il bisogno. Corrono nel verso della lunghezza dell'apparecchio due tubi cc di ferraccio e di diametro assai considerevole, comunicanti tra di loro col mezzo dei tubi a sifone BB del diametro di 15 o 20 cent., i quali occupando l'area della camera trovansi per ciò circondati e lambiti in tutta la loro estensione dai prodotti della combustione, i quali svolgendosi dal focolare, passano per le aperture GG per lanciarsi poi nell'atmosfera passando per le aperture F. H, è un largo tubo che comunica colla macchina soffiante; le sue

dimensioni sono tali che esso serve come di regolatore o serbatoio d'aria che dà uniformità al soffio degli ugelli, malgrado le irregolarità inevitabili nell'opera delle macchine soffianti. L'aria entra in questo sistema per un estremo di uno dei due tubi c ed esce per l'estremo opposto dell'altro tubo c, dopo avere attraversato la serie dei tubi B B, nei quali perciò il riscaldamento dell'aria si effettua: ovvero si chiude a metà della sua lunghezza quello dei tubi c che riceve l'aria dalla soffieria, e si fa che questo stesso tubo comunichi coll'ugello per l'estremo opposto a quello per cui l'aria vi s'introduce. Così più agevolmente s'ottiene il risultamento che l'aria percorra tutta la lunghezza dei tubi B—. Come scorgesi, la disposizione che abbiamo descritta, od altra simile, richiede che si consumi una notevole quantità di combustibile nel focolare, di cui ordinariamente ciascun ugello è fornito. La qual cosa inoltre porta seco una prima spesa di costruzione da non ispregiarsi, e spese frequenti di riparazioni (1). La temperatura a cui portasi l'aria nei forni fusorii varia da un'officina all'altra, secondo la natura più o meno refrattaria dei minerali e delle scorie. Con minerali facili alla riduzione e scorie assai fusibili usasi portare la temperatura dell'aria da +100 a +150, talvolta a +200° (2). Talvolta essa si porta a +300 ed anche oltre (3).

§ 1714. — Ci torna qui in acconcio di far cenno dell'impiego che da parecchi anni si fa dei gas combustibili che escono dalla bocca d'un alto forno pel riscaldamento dell'aria che si lancia nel forno stesso. Ella è cosa infatti evidente che a vece di destinare a tal uopo apparecchi di combustione nei quali si consumi una determinata e conveniente proporzione di combustibile (carbone fossile od altro), tornerà economico il trarre partito di quel tanto di calore che si rappresenta dai gas uscenti dalla bocca, infiammabili, per la proporzione che essi contengono di

(1) Per un forno che produce 60 tonnellate di ferraccio per settimana, e per ottenere una temperatura di +270° incirca, si fa una consumazione nei focolari di riscaldamento dell'aria di circa 30 a 35 tonnellate di carbone; circa metà del peso del metallo prodotto. Le riparazioni di tali apparecchi cagionano annualmente una spesa eguale ad un quinto della spesa primitiva del loro stabilimento. (PHILLIPS, *Manual of metallurgy*).

(2) Tale è il limite più comune del riscaldamento dell'aria nei forni reali della nostra valle d'Aosta.

(3) Nell'officina dei signori Dickson a Glascow l'aria si scalda a tal temperatura che determini la fusione del piombo (+334° incirca).

gas ossidi di carbonio, e di idrogeno (§ 1709). Qui pure le disposizioni possono variare grandemente, benchè sempre si riassumano in ciò, che i gas dell'alto forno si conducono a lanciarsi in un cammino (di varia forma) in cui la loro fiamma lambisca od involga tubi o canali pei quali si sforza a passare l'aria spinta dalle macchine soffianti. La fig. 495 rappresenta un apparecchio di questo genere di assai semplice e efficace costruzione applicato ad un forno alimentato con carbone di legno. G è la bocca del forno fusorio, accanto ad essa si costrusse un cammino addizionale con pareti in muratura munite di armature di ferro *i i* che ne assicurano la solidità. Una porta *f* fatta di lastra di ferro impedisce che i gas uscenti dalla bocca del forno si disperdano nell'atmosfera, e li dirige obliquamente in *d* nel cammino addizionale di cui essi percorrono tutta la cavità per poi disperdersi per mezzo del cammino terminale *h*. La fiamma dei gas lambisce e circonda nel suo tragitto la cassa A formata di due coni concentrici di lastra di ferro,

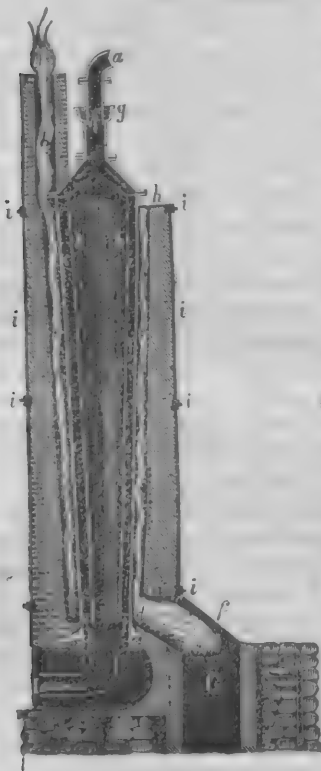


Fig. 495

i quali lasciano tra di loro lo spazio *c c*, che è quello per cui l'aria ha la sua via, introducendovisi, spinta dalla macchina soffiante pel tubo *a* che si congiunge in *g* coll'apparecchio che descriviamo, ed uscendone per l'estremo inferiore *l* seguendo la direzione che è segnata nella figura dalle saette. La fiamma dei gas si lancia nello spazio annulare *e e* e lambisce tutta l'esterna superficie dell'apparecchio A: il riscaldamento è di $+225^0$ a $+240^0$. Non è a dirsi che

insieme coi gas è necessario penetri nel cammino una quantità conveniente d'aria che ne alimenti la combustione (1).

§1715. — I gas perduti degli alti forni sono spesso impiegati come combustibili per altro fine, ad esempio pel riscaldamento di caldaie e produzione del vapore necessario per la forza motrice di cui abbisogna l'officina, e quando questa non abbia altri mezzi per procurarsela. Una delle disposizioni che giovano a tal uopo consiste nel chiudere la bocca del forno con una cupola di lastra di ferro, munita di una porta che solo si apre ogni qual volta si ha da rinnovare la carica. Dalla cavità della cupola parte un tubo di ferro che si dirige al focolare su cui è collocata la caldaia a vapore, e quivi lancia i gas del forno a bruciarsi con una quantità sufficiente d'aria. Il focolare della caldaia deve essere munito di una graticola su cui si possa ardere litantrace od altro combustibile, perchè mercè sua si continui la produzione del vapore quando, nel rinnovamento della carica, debbesi aprire la porta della cupola addizionale di cui è munita la bocca del forno fusorio (2).

Un'altra applicazione dei gas combustibili degli alti forni verrà tra poco descritta, quando discorreremo della fabbricazione del ferro in barre nei forni a riverbero (forni a Puddler).

§1716.—Il ferraccio che fluisce dagli alti forni ad ogni colata, quando vogliasi impiegare alla fabbricazione del ferro in barre, si conduce, come dicemmo, entro cavità semicilindriche fatte di sabbia battuta, nelle quali esso si solidifica in pani (*saumons* dei Francesi). Bene spesso si adopera il ferraccio stesso (ferraccio di prima fusione) nella fabbricazione di oggetti di gitto. Per gli oggetti di grandi dimensioni dispongonsi le forme entro fosse scavate nel suolo dell'officina, provvedute di aperture per le quali vi si deve introdurre il ferraccio fuso, e di spiragli pei quali l'aria che le riempie possa avere uscita. Si praticano

(1) Quest'apparecchio è descritto da Scheerer (op. cit.) come annesso ad un alto forno di Ilsenburgo nell'Harz. Altre disposizioni tendenti allo scopo medesimo possono trovarsi descritte presso i trattatisti di metallurgia, ecc.

(2) Questa disposizione vidi adottata in una officina di Terrenoire presso Saint-Etienne. Di due forni fusorii alimentati a coke e di grandi dimensioni, uno solo era munito dell'apparecchio descritto, e la massa gasosa da esso fornita bastava a produrre il vapore necessario a porre in movimento la soffieria dei due forni, ed altri meccanismi dell'officina.

poi canali con opportuna inclinazione, i quali partendo dal foro di colata, comunichino colle aperture per le quali il ferraccio deve penetrare nelle forme. Così quando si spilla la massa liquida dal crogiuolo, questa va per naturale pendenza a riempir le forme, nelle quali poi raffreddandosi si solidifica. Così usasi fare per la fabbricazione dei tubi per le condotte dell'acqua, del gas, pei cilindri di gran diametro delle macchine a vapore ecc. Per gli oggetti di minor volume le forme si dispongono a fior di terra, e fannosi con sabbia argillosa mista a polvere di carbone (*sable vert* dei Francesi, *green sand* degli Inglesi) (1). A contenere la sabbia, usansi telai o cassette di ferraccio A (fig. 496), le quali collocate su d'un'area piana del suolo dell'officina si riempiscono di sabbia, che deve ricevere l'impronto dell'og-

Fig. 496

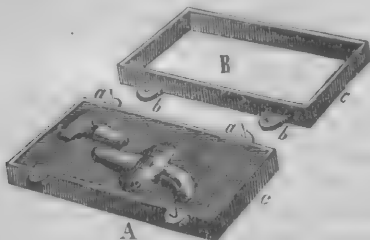


Fig. 497

getto da riprodursi. Il modello è di legno o di metallo. Fatto pertanto uno strato di sabbia sul fondo del telaio, vi si adagia il modello (fig. 497) che tiensi in sito mentre lo si circonda di sabbia, che vi si batte e si addensa, sicchè il modello possa estrarsi lasciando nitida la sua impronta che rappresenta la metà della sua figura. Ciò fatto si riempie pure il telaio B (fig. 496) con sabbia, e sovr'esso si colloca il modello medesimo, facendo in modo che si ottenga rappresentata l'altra metà della forma sua. I due telai posti in sito l'uno sull'altro, si fissano

(1) Si mescono ordinariamente 12 parti in volume di sabbia argillosa, quale si ricava dai suoi naturali depositi, e passato, se è d'uopo, al setaccio, ed 1 parte di carbone polverizzato sottilmente. Il miscuglio s'inumidisce con alquanta acqua perchè possa ricevere l'impronta del modello.

in modo permanente per mezzo delle punte *a a* del telaio A, che entrano negli anelli *b b* del telaio B. Così le due impressioni lasciate dal modello vengono a corrispondere esattamente nella forma e nelle dimensioni all'oggetto che vuole ottenersi. Perchè lo stampo possa riempirsi, è d'uopo praticarvi un'apertura per cui si versi entro la sua cavità il ferraccio liquido, ed una o più altre aperture che servano all'uscita dell'aria (1). Per prendere il ferraccio fuso e trasportarlo agli stampi usansi pentole di lastra di ferro, rivestite internamente di argilla (dette *poches* dai Francesi) (fig. 498), le quali si



Fig. 498

riempiscono di ferraccio al foro da cui questo si spilla dall'alto forno. Cosiffatti vasi sono muniti di manubrio semplice da una parte, doppio dall'altra, per modo che riesce comodo il trasportarli, e l'inclinarli convenientemente quando vuolsi versare il ferraccio fuso entro le forme.

§ 1717. — Per la fabbricazione di oggetti di gitto per lo più usasi procedere con altro metodo, sottoponendo cioè ad una seconda fusione il ferraccio degli alti forni, il che fassi ora entro forni detti *cubillots* o forni alla *Wilkinson*, ora entro forni a riverbero. Talvolta usasi fondere il ferraccio entro crogiuoli che si scaldano in forni a vento (2). Il *cubillot* nella sua forma più comune è rappresentato nella figura 499, l'esterna sua configurazione è quella di un prisma a 6 lati, talvolta di un cilindro: internamente esso ha una cavità o camicia cilindrica A fatta con mattoni refrattarii, ben cementati insieme con argilla re-

(1) Crederemmo inopportuno lo stenderci ulteriormente nel descrivere più minuti particolari dell'arte del fonditore: la quale, per quanto specialmente la concerne, è più meccanica che chimica.

(2) Questo ultimo modo è seguito, ad esempio, a Berlino per la fabbricazione di piccoli oggetti di chincaglierie, monili, ornamenti di varia maniera che diconsi appunto di *ferro di Berlino*. Per la fondita di grosse quantità di ferraccio quali si richieggono, ad esempio, per le artiglierie, usansi forni a riverbero.

frattaria. L'esterno del forno è rivestito di lastre di ferraccio opportunamente insieme connesse, ovvero anche di spessa lamiera di ferro.

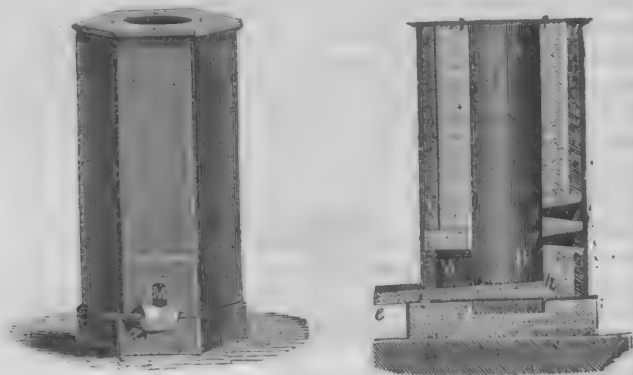


Fig. 499

Tra il rivestimento esterno e la camicia interna trovasi uno strato di sabbia o di scorie peste, le quali sostanze mentre rendono meno facile il disperdimento del calore e lo concentrano entro il forno, hanno pure per effetto di rendere il rivestimento esterno meno facile a risentire l'influenza dei cangiamenti di temperatura ai quali va soggetta la camicia interna. La parte inferiore del forno è sostenuta da una lastra di ferraccio *ef*: la bocca del forno è poi munita di una lastra di ferraccio, nel cui mezzo è scolpita l'apertura circolare per cui s'introduce il ferraccio da fondersi ed il combustibile. Sulla lastra *ef* che serve di sostegno all'armatura esterna si dispongono due o tre strati di mattoni refrattarii, e sovra questi si fa uno strato d'argilla battuta, a cui si dà una dolce inclinazione verso il canale *g* che serve poi di rigagnolo al ferraccio fuso. Ne risulta pertanto il piano inclinato *hg* che fa l'ufficio di fondo del forno e su cui si accumula il ferraccio fuso. L'apertura M che si trova scolpita nel lato del forno che corrisponde al canale di scolo *g* si chiude durante il lavoro della fusione, siccome diremo. Alla parte opposta del forno trovansi due o tre aperture *oo*, le quali ricevono i portaventi di una macchina sof-

fiante qualunque essa sia con cui si lanci aria ad alimentare la combustione. Per porre in azione un forno di questa natura si comincia dal caricarlo con piccola quantità di legno a cui si dà fuoco. A questo periodo l'apertura M rimane aperta: dopo qualche tempo s'introduce coke o carbone di legno per l'orifizio A nella cavità del forno, e quando la combustione vi si manifesta si comincia a porre in azione la macchina soffiante. Svolgesi allora la fiamma dalla bocca A, prodotta da ossido di carbonio che vi si accende. A questo punto chiudesi l'apertura *m* con argilla impastata con acqua, che si rinforza talvolta con una lastra di ferro posta e fissata all'orlo esterno dell'apertura medesima. Dall'orifizio superiore frattanto si carica ferraccio e carbone (ordinariamente coke). Il ferraccio vuole essere rotto in pezzi, il cui peso oscilla da 6 a 12 chilogr. La proporzione del carbone è di 25 parti per 100 parti di ferraccio. La direzione del vento è cosa essenziale nell'andamento del lavoro che descriviamo. In sul principio, quando cioè poca materia è raccolta nel crogiuolo, il vento si deve spingere per l'apertura *o* che trovasi più bassa: ma quando una certa quantità di ferraccio si è già fatta liquida, riesce necessario trasportare il portavento (che può facilmente essere mobile) nell'apertura *o* più alta. Alcuni forni sono muniti di tre di tali aperture, e sono quelli che hanno grandi dimensioni, e nei quali devesi fondere una gran massa di ferraccio per gitti di gran volume. L'accennata avvertenza riesce necessaria affinchè l'aria che si spinge nel forno non venga a lambire il ferraccio già fuso, nel qual caso essa ne opererebbe parzialmente la decarburazione, dandole la natura e l'infusibilità del ferro fucinato: la materia cesserebbe d'esser fluida, e farebbe come suol dirsi il migliaccio (*gâteau* dei Francesi), il che renderebbe impossibile la colata, e necessiterebbe che il forno si disfacesse per toglierne la massa solidificata, e si ricostruisse.

Notiamo qui, che il ferraccio nel fondersi entro i *cubillot* soggiace sempre ad una più o meno sensibile decarburazione nell'atto in cui fondendosi attraversa la zona del forno in cui l'aria si lancia, ed in cui perciò abbonda l'ossigeno. Per tal ragione scelgonsi ordinariamente pel lavoro della seconda fusione ferracci ottenuti negli alti forni che lavorano col coke; i quali ferracci più carboniferi (ferracci grigi) (1) tuttochè alquanto decarburati, pur conservano tuttavia

(1) Presso di noi lavorasi per lo più ferraccio inglese assai ricco di grafite.

quantità di carbonio tale da dar loro la necessaria fusibilità. La fusione nei forni descritti ha pure per effetto la separazione di una parte del silicio che si ossida e forma con alquanto protossido di ferro e colle ceneri del combustibile una scoria o loppa, che viene a raccogliersi sul metallo fuso, e che con esso scola quando forasi la parete del crogiuolo in M. Il ferraccio si riceve entro coppe di ferro simili a quelle che abbiamo descritte precedentemente (§ 1716), e con esse si porta alle forme. I gitti ottenuti con seconda fusione riescono in generale pregevoli per uniformità e tenacità. Se gli stampi furono accuratamente eseguiti, con superficie liscia e regolare, i gitti risultano essi pure pregiati per pulitura e precisione di forme. Pei gitti di grandi dimensioni usasi far lavorare ad un tempo due forni o più, ed accrescere convenientemente le dimensioni loro, perchè la quantità di ferraccio fuso disponibile ad una volta sia proporzionata alla mole del lavoro.

Chi vide l'andamento d'un forno a *cubillot*, ha certamente osservato come dalla sua bocca si sollevi una colonna di ossido di carbonio, che vi arde con fiamma azzurra. Certamente non sarebbe inopportuno il disporre sulla bocca stessa un qualche apparecchio in cui il ferraccio, mercè il calore che quella fiamma produce, venisse portato a temperatura già alquanto elevata prima d'introdursi nel forno: la qual cosa trarrebbe seco un sensibile risparmio di combustibile.

§ **1718. — Conversione del ferraccio in ferro. Fabbricazione del ferro in barre.** — Da quanto dicemmo della composizione del ferraccio manifestamente risulta il concetto di quanto deve operarsi per convertire il ferraccio in ferro. Giacchè il ferraccio è essenzialmente *carburo di ferro*, la più essenziale mutazione che vi si dovrà indurre sarà l'eliminazione del carbonio: ma insieme a questo componente converrà pure eliminare il silicio, e quando vi esistano l'alluminio, il calcio, il magnesio, e con essi, per quanto è possibile, il solfo, il fosforo. Le operazioni che si eseguiscono per tale oggetto sono tutte dirette alla eliminazione dei summenzionati materiali presenti nel ferraccio; il che fatto rimane il ferro, se non interamente puro, mondato tuttavia a tal segno che vi si mostrino le proprietà di agglutinarsi e saldarsi col mezzo d'una compressione che ne ravvicini le particelle, di potersi lavorare al martello, al laminatoio, ecc. La quale conversione si opera in modi diversi, nei quali tuttavia sempre si procede per via di una ossidazione diretta in guisa che converta il

carbonio in acido carbonico che si disperda; che cangi il silicio in acido silicico, il quale unendosi ad una parte del ferro che pure si ossida formi con essa una loppa fusibile, nella quale si trovino altresì ossidati e combinati coll'acido silicico gli altri metalli che per avventura si rinvenissero, calcio, alluminio, ecc. Come scorgesi, l'eliminazione dei corpi stranieri accennati non presenta difficoltà: infatti basta che si scaldi il ferraccio in contatto con una corrente d'aria perchè una parte del ferro si converta in ossido alla superficie della massa; il qual ossido ben tosto si riduce dal carbonio del sottostante carburo, e dal silicio, che convertito in acido silicico si combina con una parte dell'ossido di ferro: per egual ragione ossidansi il calcio, il magnesio, il manganese, e colla silice si uniscono.

Meno facile riesce l'eliminazione del solfo e del fosforo, i quali pertinacemente stanno uniti al ferro, la cui natura riesce per la loro presenza assai perniciosamente modificata. L'eliminazione del solfo potrebbesi ottenere in parte col processo di ossidazione, giacchè il solfuro di ferro il cederebbe convertito in acido solforoso: ma è pur vero che un cotal modo di lavoro supporrebbe che tutta la massa del ferraccio venisse ossidata, la qual cosa renderebbe impossibile l'affinamento. Per fabbricare adunque ottimo ferro in barre sarebbe duopo scegliere ferracci nei quali non si rinvengano nè fosforo nè solfo.

I procedimenti di affinamento del ferro che esporremo succintamente si riducono a due, l'uno è quello che dicesi affinamento al forno di raffinazione (*affinage au petit foyer* dei Francesi. *Refining by the german forge* degl'Inglesi); l'altro è il raffinamento nei forni a riverbero detti *forni a Puddler* (*raffinamento inglese*). Accenneremo quindi alcuni nuovi metodi, che vennero proposti in questi ultimi tempi, e che, quantunque non ancora generalmente adottati, promettono tuttavia buoni risultamenti.

§ 1719. — **Affinamento al forno di raffinazione.** — Il forno è rappresentato dalle figure 501 e 502, esso consiste in un focolare quadrangolare U, le cui pareti sono di lastre di ferro intonacate internamente di argilla. La sua profondità è di m. 0,25, la larghezza è di m. 0,60 a 0,70. Nel mezzo dell'un dei lati si apre l'ugello *t*, che riceve l'aria da due portaventi annessi a due mantici di legno S S. L'ugello è di terra cotta o di rame: la fig. 500 mostra qual sia la sezione sua all'orifizio. La

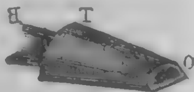
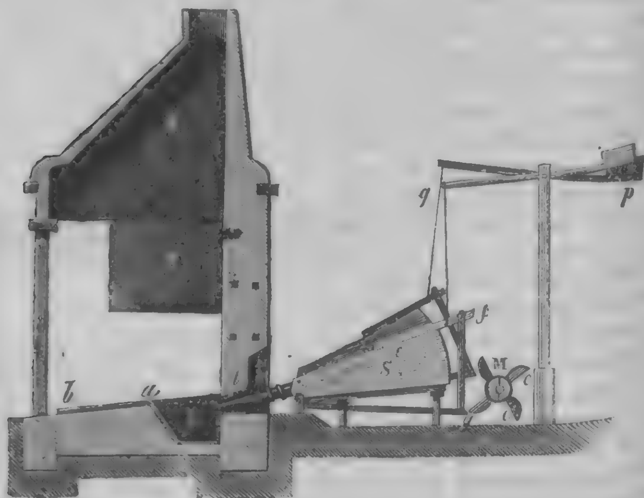


Fig. 500

direzione dell'ugello è tale, che la corrente d'aria viene spinta verso l'angolo inferiore della faccia opposta del focolare. I due mantici sono formati ciascuno da due casse di legno, delle quali una è fissa,

Fig. 501



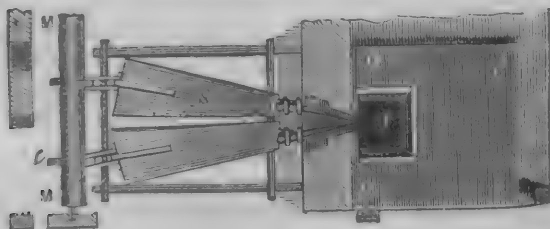


Fig. 502

l'altra è mobile, ed in essa si interna come farebbe un coperchio in una scatola. Le figure 501 e 502 indicano chiaramente come il chiudersi e l'aprirsi dei due mantici sia alternativo, così che per

quanto puossi riesca regolare e continuo il vento che alimenta la combustione, e come il movimento loro sia agevolato dai contrappesi *pp* i quali operano l'inverso effetto di quello che fa l'albero MM che si aggira sopra perni collocati ai suoi due estremi e che porta i denti CC che son quelli appunto che abbassandosi deprimono il coperchio del mantice (1). Di contro alla soffieria v'ha una lastra di ferraccio *a b a' b'* leggermente inclinata. Il lato poi del focolare che è dalla parte dalla quale lavora il fabbro, ha un'apertura o foro rotondo pel quale puossi dare scolo alle loppe che si formano durante il raffinamento. Il focolare e l'adiacente piano sono sotto una cupola C che termina in un cammino per cui si disperdono i prodotti della combustione, e la cui area viene meglio circoscritta col mezzo di lastre di ferro P che si fissano all'orlo della cupola.

L'andamento del lavoro è il seguente: suppongasi che un'operazione siasi terminata, e che il focolare contenga una notevole quantità di carbone acceso. L'operaio comincia dal riempiere il focolare con carbone, quindi gradatamente pone in azione i mantici. Ponsi allora il ferraccio, che supponiamo sia in piccoli pani, od in lastre di piccola dimensione, sopra il carbone. La quantità di ferraccio che in ogni operazione si lavora è di 100 a 150 chilogrammi. Ben tosto succede riscaldamento bastevole perchè il ferraccio si strugga, e cada in fondo al crogiuolo; in questo periodo, che dura da 3 a 3 $^1/_2$ ore, esso attraversa la massa del combustibile, ed è lambito dal vento della soffieria. Mentre ciò succede si scaldano nel fuoco medesimo i masselli ottenuti da un'operazione precedente, e quindi si portano sotto il maglio per ridurli in verghe. L'azione dell'aria sul ferraccio, che in gocciole cade per mezzo alla massa del combustibile, ha per effetto una superficiale ossidazione del ferro e di una parte del silicio, onde si forma un silicato basico di protossido di ferro: contemporaneamente una parte del carbonio si trova esso pure ossidato, così che il ferraccio raccoltosi in fondo al crogiuolo trovasi già assai meno fusibile di prima. Frattanto l'accennato silicato di ferro coopera

(1) È chiaro che il meccanismo descritto è assai rozzo, e poco proprio per produrre una corrente regolare d'aria. Non è quasi mestieri di dire che qualunque altra macchina soffiante può acconciamente servire all'uopo. Nella nostra valle di Aosta usansi pei fuochi di affinamento (Bergamaschi, Contesi, ecc.) ora trombe eoliche analoghe a quelle che già furono descritte al § 1700, ora macchine soffianti a cassoni o cilindri, ecc.

all'affinamento, reagendo sul carburo di ferro, e cedendogli ossigeno. Una parte della scoria si fa uscire pel foro di scolo, badando tuttavia che il ferraccio ne rimanga ancora coperto. Spesso pure l'operaio spinge il getto d'aria direttamente sul bagno metallico per accelerarne la decarburazione. Egli è a questo punto che il ferro ha già presa alquanta consistenza, così che l'operaio può sollevarne la massa con un riavolo, e collocarla sopra il carbone che compresso in fondo al crogiuolo le serve di sostegno, operazione che dicesi dai Francesi *avaler la loupe*: così la corrente d'aria viene a passare sotto la massa del ferraccio, il quale trovasi sottoposto ad una nuova ossidazione più efficace della precedente. Aggiungesi nuovo carbone, e si accresce la forza del vento, così ottiensi una più elevata temperatura che porta una seconda volta a fusione la massa metallica. L'affinamento è a questo periodo così inoltrato, che il ferro è convertito in masse spugnose in fondo al crogiuolo. Questo suo stato permette all'operaio di ravvicinare gli uni agli altri i frammenti sparsi e circondati di loppe, e comprimendoli insieme convertirli in una massa sola. Egli è nell'eseguire questa operazione che il fabbro scorge se il ferro ha acquistata la voluta consistenza; e quando ne riconosce una parte non bastevolmente affinata, la espone per poco all'azione diretta del vento. Quando tutto il ferro si riunì in una massa sola quasi sferica, questa viene estratta dal fuoco, poi battuta sulla sua superficie con barre di ferro, collo scopo di addensarla e ravvicinare le parti ancora poco aderenti; poi presa con una tanaglia è portata sotto il maglio che la comprime e la batte a replicati colpi, mercè i quali la scoria liquida che è contenuta nelle sue cavernosità si esprime e ne schizza. Questa operazione dicesi *scavezzare il massello* (dai Francesi *cingler la loupe*), e massello dicesi la barra grossa di ferro quadrangolare che in tal maniera si ottiene. Nel lavoro del maglio staccansi dal massello scaglie di ossido di ferro (battiture), le quali si raccolgono, siccome quelle che agevolano l'affinamento in una seguente operazione, e che d'altronde rappresentano una notevole proporzione di ferro da ridursi. Terminato così l'affinamento, si fanno fluire quasi in totalità le scorie contenute nel crogiuolo, poi si dispone il focolare per una nuova operazione, raffreddando il fondo del crogiuolo, se troppo caldo, facendovi venire alquanta acqua fredda; poi ponendovi battiture di ferro, che si uniscono alle scorie superstiti, e caricando nuovo carbone e nuovo ferraccio per procedere all'affinamento di questo.

Il martello o maglio che serve a scavezzare il massello, e che dicesi *martello a sollevamento*, è rappresentato dalla figura 503. La sua

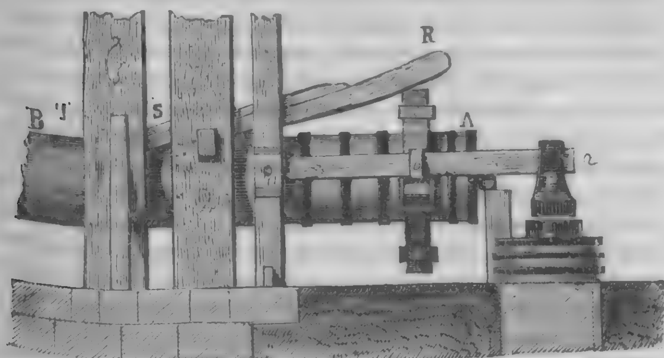


Fig. 503

testa P, il cui peso è di 300 a 600 chil., è fissa all'estremo libero di un manubrio di legno *oa*, a cui si dà maggior robustezza col cerchiarlo di ferro. L'estremo *o* è quello che serve di pernio intorno a cui si aggira il maglio, e là esso è sostenuto da un forte anello di ferraccio munito di due smaniglie (*tourillons*) che sono mobilmente ricevute da due cuscinetti (*crapaudines*). Sotto la testa del maglio v'ha l'incudine (o *tasso*) E, fisso in una forte massa di ferraccio che è sostenuta a sua volta da un ceppo di legno, che poggia sopra un'intelaiatura di travi infitti nel suolo dell'officina. Parallelamente alla direzione del maglio è posta una trave cilindrica di legno, cerchiata, che al suo estremo A s'appoggia mobilmente mercè un pernio su di un cuscinetto, su cui perciò può liberamente rotare intorno al suo asse, mentre all'altro estremo, che è fuori dell'officina, porta una ruota che ponsi in giro da una caduta d'acqua. La trave descritta è provveduta di contro ad $^1/_3$ incirca della lunghezza del manubrio, a partire dalla testa del maglio, d'una ruota a denti *ccc*, i quali, girando l'albero, e la ruota con esso, vengono a battere contro un'appendice del manubrio *b* e lo spingono in alto, sollevando il maglio, il quale, allo scattare del dente che lo sollevò, ricade per proprio peso sull'incudine. Agevola e rende più istantanea la caduta del maglio la ela-

sticità dell'arresto (*rabat*) RS, pezzo di legno contro cui viene a battere il manubrio innalzandosi, che ne limita l'ascesa, e tosto lo respinge in basso, così che esso percuota l'incudine prima che un nuovo dente venga a sollevarlo. Alzasi il martello dall'incudine di m. 0,60 a 0,70.

Quando il massello estratto dal fuoco vuol portarsi sull'incudine, ponsi lentamente in moto la ruota idraulica, sicchè il maglio si sollevi; allora vi si sottopone il massello, che riceve dapprima colpi rari, poi più frequenti, mentre l'operaio tenendolo colla tenaglia lo va girando in modo che tutto venga nella sua estensione battuto: egli è sotto questo lavoro che il massello si spoglia delle loppe liquide, e si converte in una rozza barra prismatica, che poi viene divisa in 4 o 5 pezzi (tagliuoli). Questi si portano, come dicemmo, nel focolare al cominciamento d'una nuova operazione di affinamento, e scaldati convenientemente vengono lavorati in verghelle, in piccole barre, ecc.; il qual lavoro si fa ancora da un maglio, ma più piccolo del precedente, e detto *martello a bilico* (*marteau à bascule* ovvero *martinet*), in tutto simile a quelli che sono adoperati nelle comuni fucine a ferro di qualche rilievo, delle quali perciò crediamo non essere necessaria la descrizione.

Nel procedimento di affinamento descritto ricavasi in generale da 72 a 76 a 80 di ferro da 100 di ferraccio.

§ **1720**. — Al metodo di raffinamento che abbiamo descritto si rimprovera una consumazione assai ragguardevole di combustibile: 100 di ferraccio richieggono, per convertirsi in ferro, 150 di carbone vegetale. È cosa tuttavia riconosciuta, che con tal modo di fabbricazione si ottiene ferro di buona qualità e pregevole, tuttochè il ferraccio lavorato non sia del migliore per purezza. Ciò ha la sua spiegazione nella gagliarda ossidazione a cui soggiace il ferraccio, per la quale il silicio, parte del fosforo ed i metalli stranieri si eliminano e passano nelle scorie.

§ **1721**. — Al procedimento descritto si collegano, come congeneri, parecchi altri, che ne differiscono vuoi per mutate dimensioni dei forni, vuoi per diversa quantità di ferraccio che lavorasi in una sola operazione, vuoi ancora per diversa maniera di formare i masselli. Basterà qui accennare il metodo detto alla *contese* (*méth. comtoise*), quello di *Borgogna* (*méth. bourguignonne*) e quello di *Sciampagna* (*méth. champenoise*), e quelli di *Stiria*, del paese di *Galles* ed il metodo *bergamasco*.

Varia puranche nelle diverse officine il modo con cui si formano i masselli. Così, mentre nel metodo che abbiamo descritto tutto il ferraccio si converte insieme in ferro, che ad un tempo si estrae dal focolare per essere portato sotto il maglio, parecchie sono le ferriere di Germania, nelle quali a misura che nella seconda fusione il ferro prende corpo, se ne estraggono dal fuoco quelle parti che già sono affinate, riunite insieme e fatte aderenti le une alle altre, col mezzo di un riavolo di ferro, a cui come intorno ad un centro vengono a radunarsi, finchè formino una massa del peso di 8 a 10 chilogr. che si porta sotto il maglio (*affinage par attachement*). Così pure in alcune ferriere, fatta la prima fusione del ferraccio, con addizione di scorie ricche e di battiture, si estrae la massa già resa alquanto coerente, e si divide sull'area del forno in piccole masse o cotticci, che poi successivamente si affinano convertendosi in masselli (*affinage par portions*). Talvolta al ferraccio, che destinasi all'affinamento, si fa subire l'operazione dell'*imbiancamento* (*blanchiment*) sia colandolo entro stampi sottili e versandovi sopra immediatamente acqua, sia raccogliendola in un pozzetto praticato nel suolo, poi versandovi sopra acqua fredda e distaccando dalla massa ancor liquida quella crosta o focaccia (*blette*) che si solidificò. Evidentemente l'azione dell'acqua sopra il ferraccio rovente consiste in una decarburazione in virtù dell'ossigeno dell'acqua che si scompone; essa inoltre ha per effetto la eliminazione di una parte del solfo, che si svolge in combinazione coll'idrogeno: il ferraccio pertanto diventa *bianco* per questa operazione, la quale è già un principio di affinamento. Talvolta altresì il ferraccio, già imbiancato col mezzo dell'acqua e conformato in focacce, si sottopone ad un abbrustolamento (*grillage*) ecc. (1).

(1) La nostra valle d'Aosta è rinomatissima da secoli pel numero ragguardevole di magone e ferriere, alle quali davano alimento i minerali, pregiatissimi per purezza e ricchezza, di Cogne e di Traversella, e le foreste estesissime che coprivano le immense sue montagne, dalle quali traevasi il carbone vegetale. Nel 1846 erano in essa valle attivati 8 alti forni, i quali producevano annualmente poco meno di 900,000 miriagr. di ferraccio, che tutto si affinava per essere convertito in barre; l'affinamento faceasi ancora a quei tempi, per buona parte, in fuochi d'affinamento (*petits foyers*); i metodi erano quelli detti alla *Contese* e alla *Bergamasca*. Una parte del ferraccio affinavasi già entro forni a riverbero coi gas perduti degli alti forni. Il metodo bergamasco è una varietà del metodo d'affinamento per porzioni (*affinage par portions*). Dividesi in esso l'operazione in due tempi: nel primo si

§ **1722.** — Si rimprovera, come dicemmo, ai metodi descritti di affinamento del ferro una consumazione notevolmente grande di combustibile, la quale ben sovente non è compensata dalla bontà riconosciuta del ferro che con essi si ottiene (1). Ella è cosa evidente che in focolari aperti, quali sono quelli dei quali è questione, buona parte del calore che producesi per ciascuna operazione di affinamento deve andare perduta: alte fiamme di gas ossido di carbonio sollevansi dalla massa del combustibile, le quali a pura perdita si disperdono. A questo inconveniente si ovviò nelle fucine alla contese, le quali sono disposte in modo che le fiamme sollevantisi sopra il focolare si dirigono in un forno a riverbero: quivi ponsi il ferraccio a riscaldarsi a rosso prima che si porti nel focolare per essere affinato, ed in un compartimento del forno stesso pongonsi le barre di ferro (tagliuoli) a bollore, finchè fatte rosse di fuoco si possano trasportare sotto al piccol maglio per essere assottigliate e convertite in ferro mercantile. Questo utile impiego del calore abbrevia l'operazione dell'affinamento, giacchè il ferraccio è posto nel focolare già arroventato e disposto a fusione: e produce risparmio di carbone rappresentato da quel tanto che si consumerebbe vuoi per l'arroventamento del ferraccio, vuoi pel bollore

fonde il ferraccio insieme con scorie ricche o battiture: dopo del che, avendo il ferro già preso alquanto corpo, lo si estrae a porzioni, dividendolo in 5 o 6 masse informi (cotticci), che si pongono a raffreddare sul piano del forno (fucinale); nel secondo tempo, rimondato il focolare, si lavorano separatamente i cotticci, ultimandosi per ciascun d'essi successivamente l'affinamento, finchè ne risultano i masselli che portansi sotto il maglio a convertirsi in barre. Il massello si estrae dal focolare col mezzo di una *presa* o grossa verga di ferro, che vi s'infigge, e vi aderisce per guisa che con essa si può il massello trasportare senza pericolo che si distacchi.

(1) Diamo qui alcuni numeri che esprimono il lavoro in 24 ore delle fucine Contesi e Bergamasche della valle d'Aosta (1846).

Fucina Contese.

Lavoro in 24 ore	80	rubbi di ferraccio
Produce ferro in barre	60	»
Consuma carbone	90	»

Fucina Bergamasca.

Lavoro in 24 ore . . .	da 55 a 60	rubbi di ferraccio
Produce ferro in barre . .	da 45 a 50	»
Consuma carbone	da 147 a 150	»

dei taglinoli da lavorarsi al maglio. Dal che i vantaggi notevoli delle fucine contesi (1).

§ 1723. — **Affinamento del ferro nei forni a riverbero.** — Il procedimento di affinamento che siamo per descrivere prese il nome di *metodo inglese*, perchè venne per la prima volta immaginato ed applicato in Inghilterra. Al presente esso praticasi in tutti i paesi nei quali scarseggia il combustibile vegetale, e per contro abbonda il litantrace.

Dividesi l'affinamento inglese in due periodi, dei quali il primo non serve che a preparare il ferraccio a quelle modificazioni che debbonsi operare nel secondo. La prima operazione consiste nel sottoporre il ferraccio ad una fusione in circostanze tali che concorrano a purificarlo in parte dai materiali stranieri ed a scemarne la proporzione di carbonio. Il ferraccio così preparato prende il nome di *fino-metallo* (*fine metal* degl'Inglesi), e *fuochi di fineria* diconsi gli apparecchi nei quali si eseguisce questa operazione. Le figure 504 e 505 mostrano la costruzione di un forno quale generalmente è in uso nelle ferriere

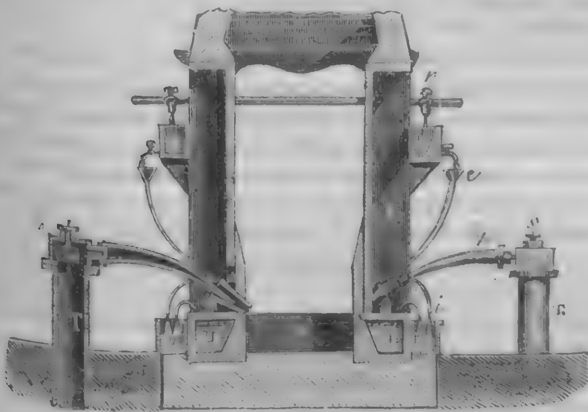


Fig. 504

(1) In una fucina Contese della valle d'Aosta, quella del sig. Mongenet, le fiamme perdute di due fuochi servivano al riscaldamento del ferraccio, al bollore dei taglinoli, poi conducevansi ancora a riscaldare un compartimento in cui gli operai cuocevano il pane, o scaldavano l'acqua pel bucato.

inglesi, belghe, francesi, ecc. A è una specie di crogiuolo di forma rettangolare, il cui fondo è formato di sabbia battuta; i lati UU sono

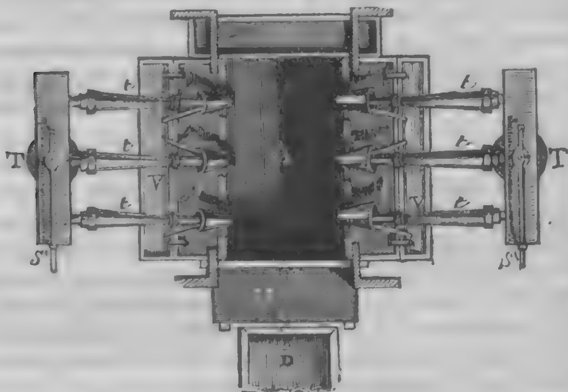


Fig. 505

formati di doppie pareti di lastra di ferraccio, tra le quali circola continuamente acqua fredda, che vi fluisce dalle casse laterali *v v* per mezzo delle chiavi *r r*, ed è destinata ad impedire che esse si scaldino a temperatura troppo elevata. Egli è nell'area A che operasi la fusione del ferraccio: 6 ugelli disposti simmetricamente sui due lati maggiori del crogiuolo vi lanciano l'aria che essi ricevono dai portaventi *t t*, annessi al tubo verticale T che fa l'ufficio di distributore, e comunica con una macchina soffiante. S è un regolatore, mercè cui puossi moderare la corrente d'aria. Gli ugelli sono di ferro a doppia parete, ed in essi si mantiene una continua corrente d'acqua fredda affinchè essi non vengano di troppo riscaldati. La direzione degli ugelli è tale che il loro vento vada a percuotere la faccia opposta del crogiuolo. Sul focolare v'ha una cappa assai alta C, sostenuta da piedritti di ferraccio, e per essa hanno uscita i prodotti della combustione. La parete anteriore del crogiuolo è aperta in *o o*: per questo canale si dà scolo al ferraccio quando venne compiutamente liquefatto pel calore. L'operazione si guida come segue: supponendo terminata una operazione precedente, tolgonsi le loppe che aderiscono alle pareti, radunansi i carboni accesi sul fondo, poi si carica sovr'esso

nuovo carbone (coke), sul quale poi si carica il ferraccio in pani che hanno circa un metro di lunghezza, e pesano da 45 a 55 chil. ciascuno. La carica è di 1000 a 1200 chil. I pani si dispongono simmetricamente in modo da coprirne la superficie del carbone. Animasi allora il fuoco coll'attivare la soffieria in modo che il vento vada prendendo forza gradatamente. Il ferraccio si strugge, e fatto liquido cola attraversando la massa del combustibile ed il vento spinto dagli ugelli: in questo passaggio esso soggiace ad una ossidazione, tuttochè parziale, sufficiente tuttavia ad eliminarne una parte di silicio che combinasi con ossido di ferro, e colle ceneri del combustibile a formare una loppa, fusibile, ricca d'ossido di ferro, la quale raccolta in fondo al forno reagisce come ossidante e dicarburante sul carburo di ferro. Fuso tutto il ferraccio, si lascia che ancora per qualche tempo il vento operi sulla massa liquefatta, poscia aperto il canale *oo'* se ne fa fluire il metallo in un ampio canale D (nel quale colano pure le scorie), e vi si solidifica in forma di lastra sottile. Fatta la colata si getta sulla massa metallica acqua fredda, che ne procura il rapido raffreddamento. Il ferraccio diventa per tal guisa bianco, fragile, per modo che con un martello si rompe facilmente in piccoli pezzi. Separate le scorie scorgesi che il ferraccio è fatto spugnoso o cavernoso alla superficie, mentre è compatto alla sua parte inferiore. Eliminazione quasi totale del silicio, e parziale del carbonio è la conseguenza di questa operazione, la quale, come si scorge, rappresenta il primo tempo dell'affinamento nei fuochi che descrivemmo precedentemente (§ 1719). Il ferraccio perde per questa operazione dal 10 al 17 % del suo peso, perdita che è soggetta a variare secondo la natura del ferraccio su cui si opera. Ogni carica del forno corrispondente ad una fusione varia da 1000 a 1500 chil.: la durata dell'operazione è di 2 ore incirca. La consumazione è da 2 a 2,5 in peso di coke per 100 di ferraccio. Il combustibile che s'impiega in questo lavoro è per lo più il coke; quando poi vuolsi conseguire un ferro di ottima qualità per usi speciali, si preferisce il carbone vegetale, il quale oltre al non essere solforifero come è generalmente il coke, esercita un'azione salutare sulle qualità del ferro mercè l'alcalinità delle sue ceneri (1).

(1) Questa prima parte del processo di affinamento (che dicesi *mazeage* dai Francesi) è indispensabile per i ferracci molto siliciferi e carburati, ottenuti in alti forni alimentati con coke e con minerali molto impuri: essa si tralascia quando si

§ **1724.** — Il ferraccio preparato mercè la descritta operazione (*fine metal*) vuole ora essere affinato compiutamente, e convertito in ferro malleabile. Questa operazione si eseguisce in forni a riverbero, alimentati per lo più col litantrace, ai quali dassi generalmente il nome di *forni a puddler* (*Puddling furnace* degl'Inglesi).

Le figure 506 e 507 rappresentano la prima lo spaccato longitudinale del forno, la seconda la sua sezione orizzontale. Il suolo (*sole*)

Fig. 506



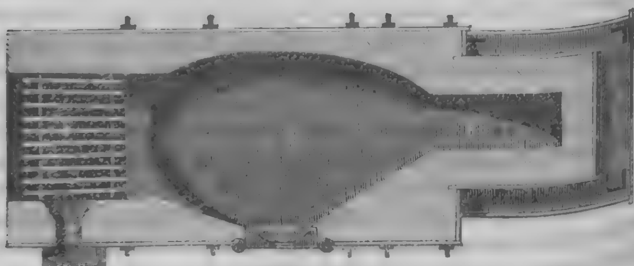


Fig. 507

affinano ferracci ottenuti con minerali puri e in alti forni a carbone di legno: cosiffatti ferracci si sottopongono direttamente all'affinamento nei forni a riverbero.

di questo forno è formato di mattoni refrattarii collocati di costa, ovvero di una lastra di ferraccio coperta da uno strato di scorie battute (1). Esso è quasi orizzontale, s'inclina tuttavia leggermente in B, dove esso prende un declivio più rapido verso la porta *h* che deve servire allo scolo delle scorie che si formano durante l'operazione dell'affinamento. La maggiore larghezza del suolo è ordinariamente di m. 1,20; esso poi si restringe verso B, e là non ha più che 19 centim. incirca: la lunghezza sua è di circa m. 1,80. L'area del forno è separata dal focolare F per mezzo di un muricciuolo (*autel* dei Francesi) alto circa 25 centim. e della spessezza di un mattone. La graticola di cui è munito il focolare ha barre movibili, per la facilità di sgombrarla dalle ceneri che rimangono dopo la combustione del litantrace: la sua lunghezza è pari a quella dell'altare, la sua larghezza è di 80 centimetri incirca. All'estremo opposto del forno s'innalza un camino *c* fatto con mattoni, e rattenuti in sito da numerose e robuste armature di ferro; la sua altezza varia da m. 9 a 15; il suo estremo superiore (la bocca) è munito di una porta di ferro, la quale può aprirsi o chiudersi a volontà mercè una leva a cui va unita una catena che discende lungo il cammino e giunge alla portata dell'operaio. Il massiccio del forno è costrutto con mattoni ordinarii, il vôlto e le parti più soggette a riscaldamento sono fatte con mattoni refrattarii. L'esterna faccia di tale costruzione è poi ricoperta da lastre di ferraccio, unite strettamente insieme: la quale disposizione mentre dà solidità al forno, toglie ancora che l'aria fredda vi penetri entro per le fessure che potrebbero farsi durante il lavoro tra i mattoni delle pareti. Un'apertura E comunica col focolare e serve a caricare il combustibile sulla graticola. Chiudesi essa, e si apre a volontà col mezzo di una porta che muovesi a modo di saracinesca; talvolta la chiusura si fa solo per mezzo di combustibile che vi si accumula a disegno. Un'altra apertura D corrisponde alla parte più ampia del forno; per questa, che chiudesi col mezzo di una porta di ferro a saracinesca, ed internamente intonacata d'argilla, si eseguisce la principal parte del lavoro dell'affinamento. Spesso una terza apertura trovasi praticata nel forno stesso e sulla stessa parete, ma presso

(1) In tal caso usasi lasciare sotto la lastra accennata uno spazio vuoto in cui possa circolare aria fredda che ne impedisca il troppo riscaldamento, e la tenga sempre a temperatura inferiore a quella della fusione.

al confine del suolo col cammino, ed è destinata unicamente al caricamento del ferraccio, su cui deve eseguirsi l'affinamento.

La conversione del ferraccio in ferro si opera nel modo seguente. I pezzi di ferraccio (*fine metal*) s'introducono nel forno e si accatastano tutto intorno sulle sponde del suolo, in guisa che giungendo essi a toccare il vòlto del forno, pur lascino sgombra la parte centrale di questo, su cui perciò si possa lavorare la carica, e libera rimanga la via all'aria che deve involgere e lambire nel loro ambito i pezzi di ferraccio. Aggiungesi alla carica una certa proporzione di scorie ricche di precedenti operazioni e di battiture. Le porte si chiudono; caricasi la graticola di combustibile, e tiensi chiuso il registro di cui dicemmo essere munita la bocca del cammino. Al termine di mezz'ora all'incirca già cominciano a mostrarsi indizii di fusione nelle parti più sottili dei pezzi di ferraccio, il quale poi a poco a poco si strugge e cola sul fondo del suolo del forno. A questo periodo l'operaio apre una porticina che chiude un'apertura praticata nella porta a saracinesca di cui è munita l'apertura maggiore D; per essa introduce un riavolo di ferro, e smuove la parte di ferraccio che è già fusa, affine di esporre al contatto dei gas ossidanti che passano pel forno la superficie dei pezzi metallici che ancora non ne provarono l'azione. Quando con tal procedere si giunse ad aver convertita tutta la massa del ferraccio a consistenza pastosa, scemasi il fuoco, o, se fa d'uopo, talvolta si versa sul bagno metallico alquanta acqua. La massa del ferraccio liquido, coperta di uno strato di scorie liquide, mostrasi a questo periodo agitata come da un sobbollimento: numerose bolle di gas ossido di carbonio se ne sprigionano, ed ardono immediatamente nell'area del forno con una fiamma azzurra. L'operaio senza posa agita il ferraccio già in parte affinato e pastoso, e va esponendolo alla diretta azione dei gas, avendo cura tuttavia che il ferro venga a sentire quanto meno si può l'azione diretta dell'aria atmosferica, giacchè in questo caso l'ossidazione sua procederebbe troppo innanzi: quindi l'apertura per cui lavorasi in questo periodo il ferro vuol essere tenuta sgombra solo per quel tanto che si richiede per la facilità del lavoro. Dopo un certo tempo il metallo comincia a perdere la sua coerenza, e diventa (come usasi dire) sabbioso. Contemporaneamente scema, poi cessa interamente lo svolgimento dell'ossido di carbonio. L'operaio continua a smuovere la massa metallica finchè essa si è fatta uniformemente granosa. A questo punto si anima nuovamente il fuoco

sulla graticola, e si rinforza la corrente dell'aria coll'aprire gradatamente la bocca del cammino. Il forte riscaldamento che così si produce determina le piccole masse del ferro granoso ad agglutinarsi ed unirsi le une alle altre; onde il lavoro a cui attende l'operaio riesce in questo periodo meno facile per la resistenza che egli incontra nella massa fatta pastosa. Allora questi fa fluire una parte delle loppe per la parte declive del forno in B, sicchè esse vengono ad uscire per la porta *h*; poi si adopera a riunire il ferro fatto agglutinante in masse come sferiche (*balls* degl'Inglesi); perciò egli comincia dall'attaccare all'estremo del suo riavolo alquanto ferro che vi forma come un nocciolo, che poi egli fa scorrere rotolandolo intorno al suo asse sull'area del forno, così che in questo movimento incontri e prema nuove porzioni di ferro che, aderendovi, a lor volta ingrossano il nocciolo e lo portano a raffigurare quasi una sfera. Così tutta la massa del ferraccio si converte in un certo numero di globi o sfere pesanti da 25 a 30 chil. ciascuna, che a misura che formansi si collocano nella parte più calda del forno, e quivi ciascuna vien compressa alquanto e battuta con una specie di rastello di ferro arroventato, sicchè se ne esprime la parte delle scorie liquide che esse contengono, spugnose quali esse sono. L'opera del formar queste sfere, grave anzi che no, occupa 20 minuti incirca; quando essa è terminata chiudonsi le porte per breve tempo, apresi interamente la bocca del cammino, così che facendosi più intenso il calore si rendano più aderenti le particelle di ferro. Le sfere (in numero di 5 o 6) vengono poi successivamente portate sotto il maglio, al che serve una lunga spranga di ferro che in esse s'infigge, e serve come di manubrio per estrarle dal forno e trasportarle sull'incudine. Spesso al lavoro del maglio si sostituisce quello dei cilindri, ed in tal caso esse si estraggono dal forno e si trasportano col mezzo di forti tenaglie. La carica su cui si opera è usualmente da 180 a 250 chil.: in 24 ore si eseguiscono da 10 ad 11 operazioni, la perdita di peso del ferraccio che si converte in ferro è incirca di 9 % (1). La quantità di combustibile (litantrace) che si consuma per ogni affinamento è eguale in peso a quella del ferro affinato.

(1) Vedi PHILLIPS, *Manual of metallurgy*. Londra 1852.
In alcune officine si fanno da 14 a 16 operazioni in 24 ore. La carica per ogni affinamento è di 200 o 250 chil., a cui si aggiungono 50 chil. di scorie ricche e di battiture. (RÉGNAULT, *Cours élément. de chimie*).

§ **1725**. — Il maglio che adoprasi per convertire in barre (masselli) il ferro, a misura che si estrae dal forno a puddler, è detto *martello frontale* (*marteau frontal*). La figura 508 lo rappresenta. Esso è inte-

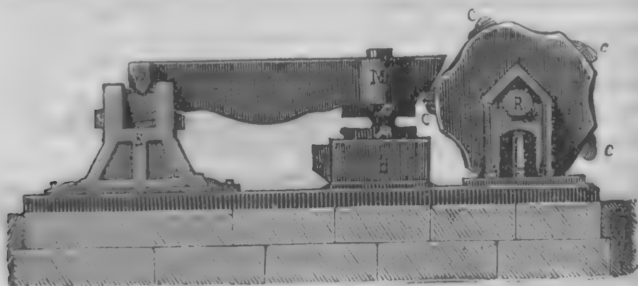


Fig. 508

ramente di ferraccio: per uno de' suoi estremi o, che gli serve d'asse di rotazione, esso si appoggia mobilmente sopra cuscinetti, uniti solidamente al sostegno S di ferraccio. L'estremo opposto M, *penna* (*panne* dei Francesi), è di ferro duro (acciaioso) ed è incastrata fortemente nell'ingrossamento del maglio M. Essa cade a perpendicolo e si appoggia sull'incudine *q*, saldamente fissata nel sostegno B. Il peso del maglio ascende da 3000 a 6000 chil. Lo solleva una ruota robusta che si aggira col suo asse R sopra cuscinetti, messa in moto da una ruota idraulica o da altro meccanismo, la quale porta sulla sua periferia 5 o 6 denti *cc* che nel loro moto urtano contro l'estremo del maglio, e sollevatolo a m. 0,40 o 0,60, scattando il lasciano cadere di proprio peso. Il numero dei colpi che può dare questo maglio è di 75 a 100 per minuto. Le masse spugnose di ferro affinato debbono, sotto i colpi violenti di cosiffatto strumento, comprimersi ed addensarsi; ne esce, durante lo schiacciamento, la scoria fusa che ne riempiva i vani, mentre le particelle di ferro fatte più vicine e compresse le une contro le altre, si consolidano in una barra grossolana, che ulteriormente si lavora per essere finita.

§ **1726**. — In parecchie officine si sostituì al martello frontale l'ordigno che è disegnato nella fig. 509, che è una forte e robusta tenaglia, di cui una delle branche D è fissa, l'altra AC è mobile intorno ad un pernio B, e riceve un movimento di altalena da un eccentrico *a b*,

mosso in giro da una macchina potente. La branca fissa D è formata da una cassa di ferraccio in cui può farsi circolare acqua fredda. La leva A C è così congegnata, che quando il punto suo estremo C si

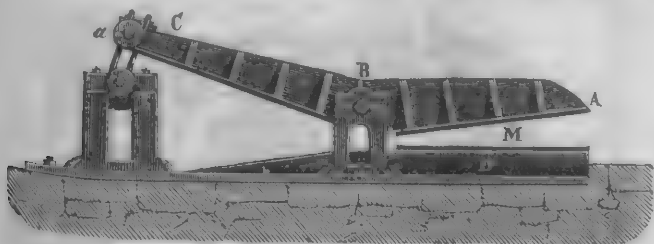


Fig. 509

trova al sommo della sua corsa, la massa di ferro posta in M sia giunta al massimo di compressione. Le superficie corrispondenti delle due branche, tra le quali deve comprimersi il ferro, sono solcate da scanalature; si comprende come con questo meccanismo si sostituisca al cozzo istantaneo e violento del maglio una pressione lenta e graduata, ma non meno gagliarda, così che operandosi il medesimo effetto dell'addensamento del ferro e dell'espressione delle scorie, lo si conseguisca tuttavia con perdita minore di ferro.

§ **1727**. — L'apparecchio che ora generalmente rinviensi stabilito nelle officine a ferro, pel lavoro del ferro affinato e la sua conversione in barre, è quello che dicesi *apparecchio a cilindri laminatori* (*train de laminoirs* dei Francesi). Esso si compone essenzialmente di due cilindri di ferraccio A B (fig. 510) collocati orizzontalmente, e da due altri A′ B′ che loro sono paralleli, le cui superficie sono scanalate in diversa maniera, a seconda della forma che vuolsi dare al ferro lavorato. I cilindri inferiori A′ B′, solidarii l'uno dell'altro, ricevono il movimento direttamente dalla macchina motrice, al cui asse essi vanno uniti; i cilindri superiori A B ricevono movimento dagl'inferiori mercè di ruote dentate; per tal guisa i cilindri sovrapposti girano in verso opposto. I cilindri sono sostenuti da robusti telai di ferraccio *h h*, e poggiano su cuscinetti di bronzo. Le viti di pressione *a a* sono destinate ad avvicinare più o meno i cilindri A B ai loro corrispondenti; *d* rappresenta l'estremo dell'asse della macchina

Fig. 510

motrice; *ee'* mostrano il modo col quale il movimento è comunicato all'asse dei cilindri inferiori; *d r' d''* sono punti d'unione dei cilindri tra di loro: questa è tuttavia cosiffattamente disposta che quando il caso si presenti si possano le coppie di cilindri A A' B B' rendere indipendenti l'una dall'altra. Lungo il sistema di meccanismi descritto trovasi un canale entro a cui scorre acqua, la quale ne cola a fili sottili pei tubi pendenti *t t*, destinati essenzialmente ad irrorare e rinfrescare i cuscinetti, affinchè troppo non si elevi la loro temperatura durante il lavoro dei cilindri. Le scanalature sono di varia forma, così che gli spazii che rimangono vuoti tra un cilindro e l'altro rappresentano le grossezze e le dimensioni diverse che vogliónsi dare alle barre di ferro che si lavorano con essi. Delle due coppie cui mostra la figura, i due A A' diconsi *abbozzatori* (*dégrossisseurs*); le scanalature loro che vanno diminuendo d'ampiezza da sinistra a destra, formano un ovale: gli altri cilindri BB' (*cylindres finisseurs*) compiono il lavoro delle barre di ferro, e le riducono in ferro commerciale; l'am-

piezza della maggiore apertura, formata dalle scanalature del primo paio di cilindri, ha 15 centimetri d'altezza. Le superficie dei due cilindri B B' portano zone in rilievo ed altre in incavo; queste ultime ricevono le prime a maggiore o minore distanza, secondo che vuolsi dare maggiore o minor spessezza alle barre di ferro lavorato, la larghezza delle quali dipende dalla larghezza delle scanalature stesse.

Si comprende pertanto che se pongansi in movimento di rotazione i cilindri così disposti, e dalla parte dei medesimi per la quale essi convergono s'introduca in una delle scanalature un pezzo di ferro rovente, e perciò malleabile, ridotto a massa prismatica ancora informe, esso verrà dai due cilindri trascinato dall'altra parte, cioè da quella dove le loro superficie si allontanano, così che tutta la massa verrà sforzata a passarvi, adattandosi a puntino alle dimensioni delle scanalature, e prendendone la forma, assottigliandosi se più grossa del dovere ed allungandosi in proporzione.

Ecco pertanto come il ferro affinato nei forni a puddler si sottoponga all'opera dei cilindri laminatori. Un massello (di forma sferica quale esce dal forno) si porta sotto il maglio (martello frontale): ponsi questo in azione, talchè i colpi cadano ora su l'una delle sue facce, ora sull'altra; ne schizza la loppa liquida; le particelle del ferro si addensano e si fanno aderenti l'una all'altra; in poco più d'un minuto la massa del ferro, da sferica diventa prismatica: il massello, rozzo di forme, così ottenuto è ancora incandescente, e bastantemente cedevole perchè si possa prestare all'azione dei cilindri. Un operaio l'afferra per uno de' suoi estremi con una tenaglia, e lo presenta per l'altro estremo alla maggiore apertura dei due cilindri abbozzatori, i quali già sono posti in rotazione. Il massello passa oltre ai cilindri già alquanto assottigliato e colla forma che gl'impresse l'apertura per cui passò; un aiutante lo trae con una tenaglia al suo uscire di mezzo ai cilindri e lo trasmette nuovamente al primo operaio, che tosto il fa passare per la seconda scanalatura, ecc., finchè la massa metallica raffreddata rifiuta di più oltre cedere alla meccanica violenza dei cilindri. Si comprende facilmente come si possa così il ferro conformare a volontà in barre, in lamine, ecc.

§ 1728. — Il ferro lavorato nel modo anzidetto non è affatto omogeneo, ma è sempre duro, e perciò può servire ad alcuni usi, ai quali il rende

atto appunto la succennata sua qualità (1). Per parecchie opere che esigono omogeneità e tenacità, uopo è che il ferro soggiaccia ad una seconda operazione, la quale consiste nel tagliare le barre, fabbricate come fu detto, in pezzi della lunghezza di alcuni decimetri (da 2 a 3), unir questi insieme in un fascio e scaldarli a calore rosso-bianco (a bollore; *rouge soudant* dei Francesi), quindi farli insieme passare ai cilindri laminatori. Il tagliare le barre di ferro è cosa che si effettua col mezzo di robustissime forbici (*cisailles* dei Francesi), delle quali la figura 511 rappresenta la forma più consueta. I due taglienti dello strumento A e B sono, il primo mobile, fisso il secondo. Ambidue sono formati da robuste lamine d'acciaio: il loro filo è un angolo retto, capace perciò di resistere a sforzi considerevoli senza nè piegarsi, nè rompersi. Il tagliente A è unito ad un brevissimo braccio di una leva, il cui braccio lungo s'appoggia sulla circonferenza di un excentrico D E, che si aggira insieme all'asse di rotazione R, a cui dà movimento una macchina. Allorquando l'excentrico trovasi nella posizione indicata dalla figura 510, v'ha tra i due

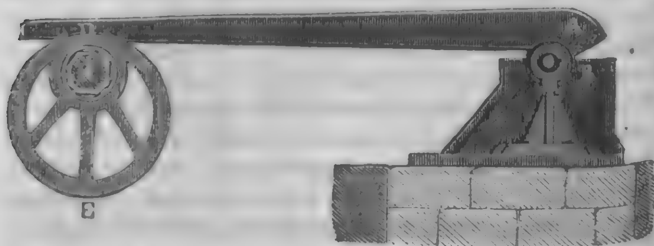


Fig. 511

taglienti spazio sufficiente per introdurvi la spranga di ferro, ma quando l'excentrico si muove in giro l'estremo del braccio mobile si solleva, finchè giunga al massimo elevamento, quando il punto E sia quello su cui il suddetto braccio si appoggi. In tal momento i due taglienti sono giunti a perfetto combaciamento, ma si allontanano tosto allorchè l'excentrico, continuando nel suo giro, tende a ritornare alla posizione indicata dalla figura.

(1) Le rotaie delle vie ferrate si fanno spesso col ferro direttamente estratto dai forni a puddler.

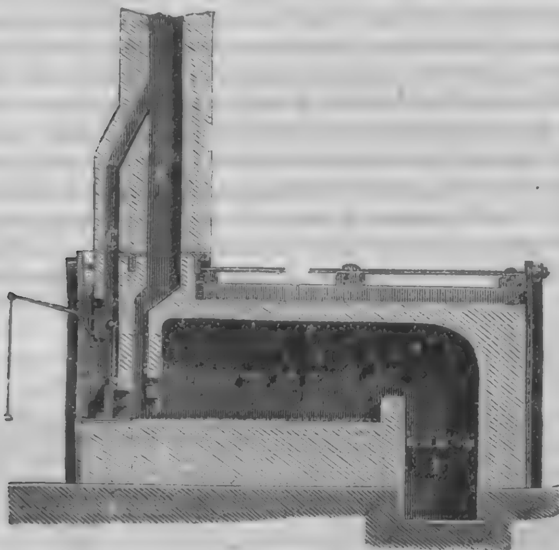
La costruzione di questo strumento in cui la potenza (valida di per sè) si applica ad un braccio di leva più lungo di quello a cui si applica la resistenza, spiega come con essa si tagli una spranga di ferro di ragguardevole spessezza, con quella prontezza con cui una forbice ordinaria taglia un foglio di carta (1). I fasci legati con filo di ferro o con lastra sottile, dei quali ciascuno deve avere un peso corrispondente a quello della barra o spranga che vuolsi ottenere, s'introducono in un forno a riverbero, detto *forno di riscaldamento* (*four à rechauffer* o *four de chaufferie* dei Francesi). L'area sua A (fig. 512 e 513) è relativamente alla superficie della graticola F assai più ampia che non è nei forni a puddler; la ragione sta in ciò, che la temperatura che vi si deve produrre è inferiore a quella che si esige per l'affinamento. Ha questo forno due porte, delle quali una serve al caricamento del combustibile sulla graticola, l'altra o è collocata all'estremo del forno, là dove confina col cammino; per quest'apertura s'introducono i fasci di ferro (*trousses* dei Francesi), e si estraggono i medesimi quando sono pervenuti a bollore. Una saracinesca *r* chiude questa apertura, e può facilmente sollevarsi col mezzo di una leva a cui va unita una catena (2). La figura 512 mostra che il camino B riceve direttamente il fumo e la fiamma perduta del forno, e che in esso si immette un canale C, il cui ufficio è di ricevere quella parte di fumo e fiamma ch'esce dalle commessure della porta, o dall'apertura di questa durante il lavoro. Così meno molesta riesce l'opera di chi introduce ed estrae il ferro. È cosa importante pel buon risultamento dell'operazione che il ferro si trovi costantemente in un'atmosfera riducente; quindi si ha cura che la graticola sia costantemente provveduta di combustibile; e che l'aria esterna non possa penetrare nel forno che privata, per così dire, interamente d'ossigeno mercè la sua

(1) A tagliare barre di ferro, lavorate al laminatoio, voluminose per modo che non possano assoggettarsi al tagliente delle forbici descritte, quali sarebbero le rotaie delle vie ferrate, servono seghe circolari giranti con grande rapidità, contro i cui denti si appoggiano le barre ancor rosse dopo il lavoro dei cilindri laminatori.

(2) In alcuni forni la porta per cui s'introduce e si estrae il ferro è collocata di fianco al suolo; ma sempre presso il cammino, affinchè, quando essa è aperta, l'aria non vada precipitandosi nel forno a lambire il ferro che prontamente si ossiderebbe.

azione sul carbone. Tolgonsi dal forno i fasci ad uno ad uno, e suc-

Fig. 512



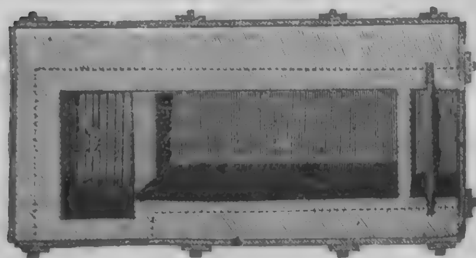


Fig. 513

cessivamente si lavorano ai cilindri; questi per tal genere di lavoro

debbono essere più accuratamente torniti e costrutti, che non quelli che servono al lavoro diretto dei masselli (1).

§ **1729**. — Considerando il processo d'affinamento dal lato della mutazione chimica a cui soggiace il ferraccio, si scorge chiaramente che le circostanze tutte nelle quali questo si trova, hanno per risultamento un processo d'ossidazione. Vi concorrono l'aria atmosferica, la quale, benchè passi attraverso alla graticola carica di combustibile, non si espaupera tuttavia interamente di ossigeno, di cui una parte rimane ancora libera nei gas all'uscita del forno, presso al camino, siccome il dimostrarono le analisi state istituite a questo proposito dal signor Ebelmen (2). Vi concorre inoltre l'ossigeno delle scorie ricche e delle battiture che si uniscono al ferraccio. Vi concorre l'acqua che talvolta a disegno getta sul ferraccio l'operaio affinatore. Il dimostrano finalmente le scorie che si eliminano dai forni a püddler, nelle quali si

(1) L'utilità del lavoro descritto risulta dalla maggiore omogeneità del ferro, ma eziandio da una più perfetta eliminazione di scorie. Infatti alquanto ossido di ferro si forma ancora nei forni a riscaldamento, il che se da una parte è cagione di perdita, dall'altra migliora la natura del ferro, giacchè ne risultano loppe liquide, che si eliminano, e nelle quali rinviensi una gran parte delle materie straniere che ancora erano interposte tra le molecole del ferro.

(2) Ebelmen, *Annales des mines*, 4ª serie, t. V. — I gas vennero presi dalla base del camino, ed a periodi diversi della operazione.

Analisi dei gas dei forni a puddler alimentati col litantrace.

	1	2	3	4	5
CO^2	13,09	16,23	15,45	16,13	15,14
CO	0,18	1,49	0,48	0,28	1,25
H	—	0,36	0,08	0,10	0,10
O	4,81	0,96	2,47	2,59	1,44
Az	81,92	80,96	81,52	80,90	82,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In tutti questi gas v'ha predominante l'acido carbonico: in tutti scarseggia l'ossido di carbonio, e v'ha ossigeno libero. Alquanto sensibile è la proporzione dell'ossido di carbonio nei gas del nº **2**, i quali si raccolsero 20 minuti dopo il caricamento.

rinviene protossido di ferro (1), e l'ardere spontaneo dell'ossido di carbonio nel momento in cui si svolge dal ferraccio fuso durante l'affinamento, fenomeno questo che senza la presenza dell'ossigeno libero nella corrente gasosa che attraversa il forno sarebbe inesplicabile.

Giova qui riferire sommariamente i risultati delle analisi che in questi ultimi tempi istituirono i signori Calvert e Johnson di Manchester, collo scopo appunto di dimostrare quali sieno le modificazioni alle quali va soggetto il ferraccio nell'affinamento nei forni a puddler.

Il ferraccio che essi sottoposero alle loro ricerche era bigio (di Staffordshire) (2). L'analisi il dimostrò composto di

Carbone	2,275
Silice	2,720
Fosforo	0,645
Solfo	0,301
Manganese e alluminio	tracce
Ferro	94,059
	100,000

se ne caricò un forno a puddler con addizione di battiture; dopo 30 minuti la fusione si mostrò; dopo 40 minuti dal caricamento si prese un saggio del ferraccio: esso conteneva

Carbonio	2,726
Silicio	0,915

(1) *Composizione delle scorie dei forni di affinamento secondo Berthier.*

Silice	19,8	28,0	5,6
Protossido di ferro	74,0	70,0	85,5
Protossido di manganese	3,6	—	tracce
Calce	1,8	0,4	2,4
Allumina	1,2	0,8	0,1
Acido fosforico	—	—	4,7
	100,4	99,2	98,5

(2) V. *Le Technologiste* 1858, pag. 177.

Ad un'ora dopo il caricamento un nuovo saggio diede le seguenti proporzioni di carbonio e silicio:

Carbonio	2,905
Silicio	0,197

Ad un'ora 5 minuti dopo il caricamento l'analisi vi dimostrò:

Carbonio	2,444
Silicio	0,194

Ad un'ora e 20 minuti, epoca in cui la massa di ferraccio era in pieno rigonfiamento ed abbondante si svolgeva l'ossido di carbonio, si trovarono:

Carbonio	2,305
Silicio	0,182

Ad un'ora 35 minuti. Il saggio di ferro preso a questo periodo cominciava a mostrarsi in grani malleabili; lo svolgimento dell'ossido di carbonio era compiutamente cessato. L'analisi vi dimostrò:

Carbonio	1,647
Silicio	0,183

Ad un'ora 40 minuti. Il ferro in grani si separava a questo periodo visibilmente dalle loppe. I grani di ferro si mostravano disposti a saldarsi; essi contenevano

Carbonio	1,206
Silicio	0,163

Ad un'ora 45 minuti. L'operaio avea cominciato a conformare il ferro in masse globose (masselli). Il ferro era in grani già alquanto voluminosi, malleabili, e cedevoli al martello. L'analisi vi dimostrò:

Carbonio	0,963
Silicio	0,163

Ad un'ora 50 minuti. Il saggio fu preso qualche istante prima che l'operaio prendesse il massello per portarlo sotto il maglio. La massa era spugnosa; il ferro era in grani, più malleabili che quelli del saggio precedente. Si rinvennero,

Carbonio	0,772
Silicio	0,168

I masselli vennero estratti dal forno, battuti col maglio, poi lavorati ai cilindri e convertiti in barre (1). L'analisi del ferro così ottenuto, diede

Carbonio	0,296
Silicio	0,120
Solfo	0,134
Fosforo	0,139

Le barre di ferro ottenute coi cilindri laminatori, vennero tagliate in pezzi e lavorate al forno a riverbero a calore bianco (*four à rechauffer*); e passate ancora una volta ai cilindri assottigliatori di trafila. L'analisi dimostrò in quest'ultimo saggio la presenza di

Carbonio	0,111
Silicio	0,088
Solfo	0,094
Fosforo	0,117

Risulta pertanto, dalle allegate analisi, che nel primo periodo dell'affinamento, e già dal primo farsi liquido del ferraccio, scema la proporzione del silicio, come corpo che più del carbonio è disposto all'ossidazione: conseguenza di ciò è l'accrescimento della proporzione di carbonio, accrescimento tuttavia relativo e dipendente dalla sua permanenza, mentre il silicio ossidato si elimina.

La diminuzione della proporzione del carbonio incominciasi ad un periodo di tempo già assai discosto dal momento del caricamento

(1) Le scorie che rimasero nel forno a puddler diedero all'analisi la seguente composizione:

Silice	16,33
Protossido di ferro	66,23
Solfuro di ferro (*)	6,80
Acido fosforico	3,80
Protossido di manganese	4,90
Allumina	1,04
Calce	0,70

(*) Nella memoria pubblicata dagli autori citati nel *Technologiste* è detto *Sulfate de fer*: parci che qui possa esservi errore di stampa; non è mestieri di dire che a temperature elevate i solfati di ferro si scompongono.

(un'ora incirca): da quel punto, che è segnato dall'incipiente svolgimento d'ossido di carbonio, la diminuzione procede rapida fino al termine dell'affinamento, e in giusta ragione con essa, si manifestano la struttura granosa, e la malleabilità del ferro. Rapido è l'eliminarsi del carbonio: resta una parte sensibile del silicio, la cui proporzione in 100 di ferro pare rimaner quasi stazionaria, se pur non accenna ad accrescimento, causa la notevole diminuzione di peso nella massa del ferro, per l'eliminazione del carbonio. Le ultime analisi citate dimostrano come una certa proporzione di silicio rimanga ancora nel ferro affinato, ed in quello che fu ancora una seconda volta ribollito e lavorato quindi alla trafila.

Le analisi citate dimostrano come il solfo si elimini nell'affinamento e quasi in totalità, e per l'incontro meno compiuto riesca il discacciamento del fosforo, tuttochè una parte si rinvenga nelle scorie allo stato d'acido fosforico.

§ 1730. — **Affinamento coi gas perduti degli alti forni.** — Vedemmo come i gas che si disperdono dalla bocca d'un alto forno siano combustibili per la presenza di notevole proporzione d'ossido di carbonio, e come si possano impiegare al riscaldamento di caldaie a vapore.

Un'applicazione più importante di questi gas combustibili venne fatta non è gran tempo a Wasseralfingen, la quale consiste nel prenderli con opportuni accorgimenti dall'alto forno, e condurli a bruciarsi entro forni a riverbero, nei quali si eseguisce l'affinamento come nei forni a puddler. La figura 514 mostra una delle disposizioni che a tal uopo si proposero, quella che fu adottata dal sig. Faber du Faur. A è la cavità di un alto forno di cui si scorge nella figura lo spaccato verticale; *aa* sono aperture in numero di 5 o 6 disposte simmetricamente a $^2/_3$ incirca dell'altezza del forno; da ciascuna parte un canale il quale va ad aprirsi in un canale orizzontale *r r* che, scolpito nelle pareti del forno, a guisa di corona ne circonda la camicia; ad ogni apertura *a*

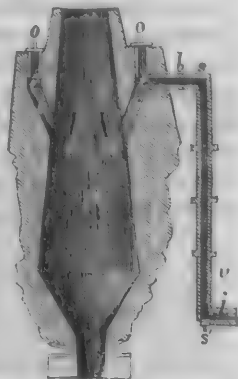


Fig. 514

corrisponde un canale di ferraccio che con essa comunica, e che chiudesi con un coperchio *oo*, e ciò affine di potere sgombrare le aperture *aa* dalla polvere che per avventura vi s'introducesse, ed ostasse così al libero uscire dei gas. Dal canale orizzontale *rr* parte il tubo *b* di ferraccio, che è quello che guida i gas combustibili nei forni a puddler: due aperture sono praticate in questo tubo, in S ed in S′, mercè le quali si può nettare l'interno del medesimo. Un registro *i* serve a regolare l'uscita dei gas.

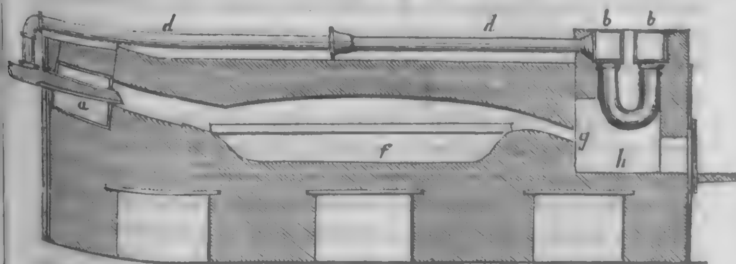
A rendere più facile l'entrata dei gas nel tubo *b* taluno appose alla bocca del forno un coperchio, con cui chiuderlo compiutamente. A rigore di termini una tale disposizione non è necessaria, giacchè sopra il livello delle aperture *aa* v'ha ancora un notevole ostacolo al-l'uscita dei gas, nelle cariche sovrapposte di combustibile minerale e fondente, ed i gas medesimi trovano maggior facilità nell'imboccare le aperture *aa* ed uscire pell'annesso tubo, che nel farsi strada fino alla bocca, tuttochè libera ed aperta (1). Si aggiunge che se la presa dei gas si facesse con chiudimento compiuto della bocca del forno, la massa gasosa raccolta e diretta nel forno a puddler sarebbe carica di vapore acquoso, che forse modificherebbe l'andamento dell'affinamento. I gas raccolti per tale maniera vengono condotti in un forno a puddler, dove essi si abbruciano mercè una massa d'aria riscaldata.

Le figure 515 e 516 mostrano la forma di un forno a puddler in cui si eseguisce l'affinamento ai gas perduti dell'alto forno: *aa* rappresenta una cassa rettangolare a cui pervengono i gas presi a 3 o 4 metri sotto la bocca del forno fusorio; essi si lanciano nel forno per un'apertura, attraverso a cui passano pure gli ugelli *ee* in numero di 7, i quali sono destinati a portare l'aria riscaldata che alimenta la combustione. La figura 514 mostra la disposizione mercè cui questa aria si porta ad una temperatura di circa +350° a +400°. Proveniente dall'apparecchio stesso che serve a riscaldar l'aria alimenta-

(1) Nel 1846, visitando le ferriere della valle nostra d'Aosta, vidi un solo forno munito di coperchio che ne chiudeva compiutamente l'orifizio; forse a raccogliere quanto più poteasi dei gas che erano destinati all'affinamento in due forni a puddler. Nelle altre magone questo artifizio non era in uso, ed i gas passavano, se non in totalità, in gran parte nel tubo alimentatore dei forni d'affinamento, mercè una disposizione analoga a quella che è indicata dalla figura 514.

trice dell'alto forno, l'aria pel forno a puddler è condotta nei tubi quadrangolari *bb*, comunicanti tra loro col mezzo di tubi ricurvi,

Fig. 515



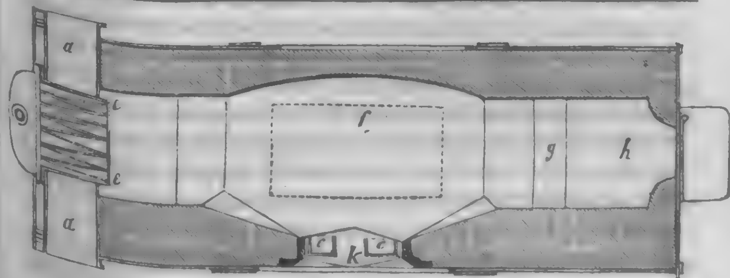


Fig. 516

i quali, pel loro collocamento al camino di uscita della fiamma perduta del forno stesso, vi si portano a roventezza; poi è presa dal tubo *dd* e portata all'estremo opposto del forno a puddler in una cassa di ferro da cui partono 7 ugelli *ee*, disposti parallelamente a guisa dei rebbi di un pettine: così l'aria calda che questi lanciano, incontra alla sua uscita la massa gasosa, anzi vi passa per entro, e con essa si mesce: *f* è il suolo del forno, *g* è l'apertura di comunicazione tra il forno ed il camino. La base di questo *h* è disposta a modo di un forno a riverbero, ed è munita di porta; sul suolo di questo compartimento si pone il ferraccio a scaldarsi, prima che lo si porti nel forno a puddler. La porta *cc*, destinata al lavoro a cui deve attendere l'affinatore, chiudesi con una saracinesca. Per le com-

messure di questa escono durante il lavoro fiamme le quali incomoderebbero l'operaio; al quale inconveniente si pone riparo col mezzo di un getto d'aria fredda che si lancia di contro alla porta stessa mercè un tubo *k* munito di chiave, che si tiene aperta all'uopo. I canali che servono a portare vuoi l'aria calda, vuoi i gas combustibili, sono muniti di registro con cui si modera la proporzione di quella o di questi. La fiamma si mostra gialla e breve se l'aria soprabbondi; lunga ed azzurra se predominino i gas combustibili.

L'impiegare i gas perduti dell'alto forno nel lavoro dell'affinamento del ferro è certamente una pratica per cui si fa grande risparmio di combustibile. Muovesi tuttavia da taluno questione, se per avventura essa non torni più o meno di danno al lavoro dell'alto forno. Un autore che certamente fa autorità in questa materia, il signor Scheerer (1), non mette in dubbio che tale sia il caso, quando si tolga al forno tanto di gas che basti ad alimentare uno o più forni a puddler; fondando la sua opinione sull'influenza che i gas medésimi debbono esercitare sul minerale (riduzione), influenza che non è ancora cessata nella metà superiore della cavità del forno (2).

§ 1731. — **Impiego dei forni gasogeni pel lavorio del ferro.** — L'esperienza fatta con felice successo dell'affinamento del ferro col mezzo dei gas raccolti dagli alti forni fu cagione per cui si pensasse a produrre gas combustibili con processo analogo a quello che li genera negli alti forni, con apparecchi costrutti a disegno per questo fine, i quali perciò presero il nome di forni gasogeni. La figura 517 rappresenta una delle fogge di cotali apparecchi: *a* è il ventre cilindrico del forno, *ooo* sono aperture chiuse da turaccioli di terra; l'uso loro è di permettere di osservare l'andamento della combustione: *d* è essenzialmente il focolare munito di porta *g* e di graticola *r*; *e* è il ceneraio che si chiude con una porta di ferro in cui sono scolpiti

(1) Op. cit., tom. I, pag. 531.

(2) All'autorità di questo celebre metallurgo non abbiamo coraggio di opporre una denegazione. Pare che l'esperienza abbia dimostrati non sempre fondati i timori da lui espressi (nel 1846), giacchè l'impiego dei gas degli alti forni fu adottato generalmente in tutte le ferriere della nostra valle d'Aosta, dopo l'esempio dato dal signor Mongenet nelle sue magone di Pont-Saint-Martin, ed ancora al presente tal pratica si segue in quelle poche ferriere che ancora sussistono. La cessazione del lavoro di molti degli alti forni di valle d'Aosta devesi attribuire a cause affatto estranee a questo modo di procedere.

alcuni fori pei quali l'aria penetra ad alimentare la combustione; *b* è la parte superiore del forno, la cui bocca sta chiusa da un coperchio *p* e da un diaframma *c*; *l* è il canale in cui si dirigono i gas prodotti per portarsi, per mezzo del tubo *k*, a bruciarsi in un forno a riverbero (a puddler ad esempio) mercè l'impiego d'aria riscaldata. Un registro *s* serve a regolare l'uscita del gas e con essa il tirante del forno, e la combustione stessa che in questo si effettua. L'ufficio di questo forno si è di convertire un combustibile solido in una massa gasosa combustibile, che meglio di quello possa acconciarsi al lavoro di un forno a riverbero. Se si carichi la graticola di alquanto carbone acceso, poi si riempisca il forno fino al diaframma *c* del medesimo carbone, o di coke, o d'antracite, o di carbone di torba, ecc., e si lasci aperto il tubo *k* sicchè per esso possa stabilirsi nell'area del forno la corrente necessaria alla combustione, avverrà che dopo breve tempo la massa del combustibile sarà fatta incandescente, ed il tubo *k* lancerà una corrente di gas che sarà essenzialmente costituita dall'azoto dell'aria e dall'ossigeno di questa convertito per intero in ossido di carbonio. Evidentemente la combustione procede qui come in un alto forno. Sulla graticola arde il carbonio in acido carbonico, ma questo incontrando nel suo salire nuovo carbonio, si cangia in ossido di carbonio, che insieme all'azoto esce pel tubo *k*. Se il forno procede regolarmente, il misto gasoso che si lancia nel forno a riverbero non contiene punto acido carbonico. Un tal forno ha mestieri che di quando in quando vi si aggiunga carbone, senza che l'andamento suo s'interrompa. A ciò servono il diaframma *c* ed il coperchio *p*. Lo spazio compreso tra quello e questo si riempie di carbone: essendo il diaframma in sito, e consumandosi sott'esso il combustibile, si fa un vuoto nel forno; a tal segno tiensi chiusa la bocca col coperchio, e togliesi il diaframma; il carbone che stava sovra questo cade nel forno: riponsi il diaframma, poi tolto il coperchio, s'introduce nello

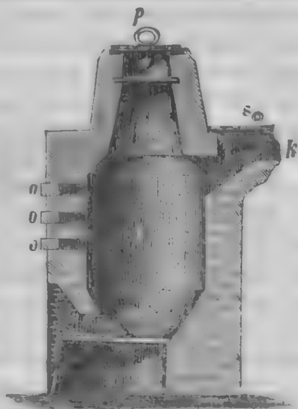


Fig. 517

spazio fattosi vuoto, nuovo carbone che, riposto il coperchio, vi rimane finchè occorra il bisogno di rinnovar carbone nel forno.

Nel forno descritto il tirante d'aria si determina spontaneamente, pel fatto stesso della combustione: il getto di gas e la consumazione del combustibile vi procedono più o meno rapidamente secondo l'altezza del forno, il diametro delle aperture per le quali l'aria passa alla graticola, secondo che più o meno apresi il tubo *k*, ecc.

Talvolta nei forni gasogeni si lancia una corrente d'aria col mezzo di una macchina soffiante, e di ugelli che si stabiliscono al basso della carica del combustibile, riuscendo in tal caso il forno gasogeno analogo nel suo operare ad un alto forno.

La fiamma di un forno gasogeno è essenzialmente costituita da ossido di carbonio, quando il combustibile sia costituito da carbonio (coke, carbone vegetale, antracite, carbone di torba, ecc.). In tali forni si adoperarono pure legno, torba (1), litantrace, lignite, ecc. In tal caso il misto gasoso è più complesso, esso contiene prodotti volatili, ma condensabili, quali sono il bitume e gli olii densi o leggeri che si sprigionano dalla scomposizione dei combustibili complessi summenzionati, ed insieme all'ossido di carbonio ed all'azoto dell'aria, idrogeno, vapore d'acqua, carburi d'idrogeno ed acido carbonico, ecc. L'effetto di questi diversi materiali è vario: gli uni come combustibili, e ricchi d'idrogeno, concorrono potentemente nella produzione del calore; gli altri o rimangono inerti, o possono anche produrre abbassamento di temperatura; così il vapore acquoso.

Quando s'impiegano combustibili costituiti essenzialmente da carbonio (carbone vegetale, coke, antracite) in forni gasogeni non provveduti d'iniezione forzata d'aria, usasi spesso collocare al disotto della graticola un serbatoio contenente acqua, la quale svaporandosi passa essa pure attraverso al combustibile trascinata coll'aria. La quantità del gas che in tal modo si produce s'accresce per l'idrogeno dell'acqua la quale si scompone in contatto del carbone rovente: l'ossigeno dell'acqua si converte in acido carbonico, poi in ossido di carbonio.

Il vantaggio precipuo di cotesti forni consiste in ciò, che la loro

(1) Esperienze ripetute dal sig. Bischof a Mägdesprung nell'Harz hanno dimostrato che si può con ottimo successo affinare il ferro entro forni a riverbero col mezzo di gas di torba. V. *Technologiste*, tom. XVI, pag. 514.

mercè si possono applicare ai forni a riverbero, tanto per l'affinamento quanto pel bollore del ferro già fucinato, combustibili che a tal uso non si presterebbero perchè di loro natura ardono senza fiamma. Giovano pure cotesti forni, perchè (quelli specialmente che ricevono una corrente d'aria da una macchina soffiante) in essi puossi consumare combustibile in frantumi, in polvere, residui di combustibili non più servibili ad altri usi, poveri di materia utile.

L'inconveniente che accompagna l'uso di tali forni è spesso l'ostruzione della graticola, o un ostacolo al passaggio dell'aria che vi si spinge a cagione delle ceneri, abbondanti piuttosto che no in alcuni combustibili (antraciti, carboni di torbe, ecc.): ad ovviare a tale inconveniente cercasi d'aggiungere al combustibile una materia che colle ceneri si unisca e ne faccia una scoria fusibile: la natura delle materie da aggiungersi sarà suggerita dalla maniera di ceneri che forniscono i combustibili impiegati.

Non è a dirsi che i forni gasogeni possono impiegarsi per usi diversi; così per l'affinamento, pel bollore dei masselli, pel riscaldamento del ferro da lavorarsi alla trafila, ecc.

§ 1732. — **Impiego del calore perduto dei forni a riverbero di affinamento o di bollore del ferro.** — Le fiamme che escono dai forni a riverbero d'affinamento sono costituite da materie gasose che ricevettero una elevatissima temperatura. Il loro calore può impiegarsi utilmente al riscaldamento del ferraccio che si prepara all'affinamento, e ciò col far seguire al forno a puddler un secondo forno a riverbero. Si andò più innanzi; e si condussero i gas uscenti dal secondo forno a riscaldare una caldaia a vapore, per la produzione della forza motrice di cui ha mestieri un'officina, pel lavoro delle soffierie, dei cilindri laminatori, ecc. Le figure 518 e 519 danno una idea di questa disposizione, quale si adottò a Sionne (Vogesi). È mestieri che la caldaia sia munita di una graticola sua propria, siccome è indicato dalla figura, affinchè si possa, facendovi fuoco, continuare lo svolgimento del vapore, anche quando dissestatosi il forno o cessando il suo lavoro cessa puranche la sua fiamma. Due registri opportunamente disposti rendono all'uopo la caldaia indipendente dal forno: uno è orizzontale, e chiude in basso il camino; in questo caso la fiamma perduta del forno va a scaldare la caldaia a vapore: l'altro è verticale, e chiude l'apertura per cui la fiamma passa sotto la caldaia: chiuso questo, ed aperto il precedente, la fiamma si di-

sperde direttamente pel camino, senza passare sotto la caldaia, che

Fig. 518

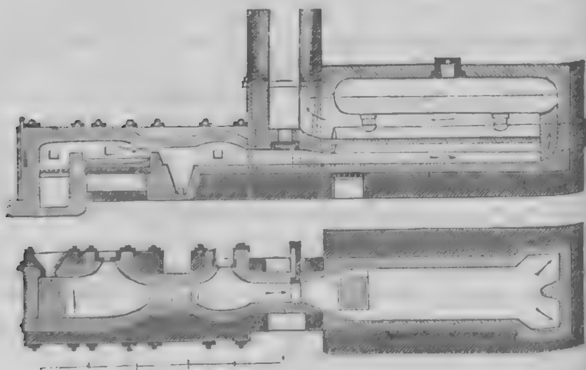


Fig. 519

in tal contingenza dev'essere scaldata direttamente col fuoco acceso sulla graticola di cui è munito il suo focolare.

§ **1733**. — A chiunque consideri l'andamento delle operazioni d'affinamento, quali le abbiamo descritte, non può sfuggire l'osservazione della possibilità di semplificare il procedimento, e ridurre la lunga e dispendiosa serie di manipolazioni, che a tal uopo si esigono, a minore scala, abbreviando il tempo che per esse torna necessario, e rendendo minore la spesa di combustibile e di manodopera. Le proposte di metodi perfezionati, che per tale oggetto sorsero da alcuni anni in qua, accennano tutte a questo intendimento, non disgiunto da quest'altro, che più che non sogliasi nei comuni procedimenti, si consegnisca purezza e buona natura di prodotto.

Dire di tutto che si fece dai metallurgi e dai proprietarii di magone per conseguire questo intento, sarebbe assunto che troppo ci trarrebbe in lungo, e noi ci restringeremo ad accennare a quei trovati ed a quelle innovazioni che a nostro giudizio ci sembrano più meritevoli di attenzione.

§ **1734**. — Ad abbreviare la conversione del ferraccio in ferro, e

sopprimere l'operazione detta di *finaggio* (conversione del ferraccio in fino metallo, *fine metal*), proposero alcuni di unire al ferraccio una conveniente proporzione di ferro malleabile. Così propose Wikens di fondere in un forno 70 parti di ferraccio e 30 di ferro in limatura o torniatura, colar quindi la massa liquida entro acqua fredda per dividerla grandemente, e trattar quindi la granaglia ottenuta entro forno a riverbero pel definitivo affinamento (1). Dal quale procedimento poco si allontana quello che fu proposto da Stirling, il quale, a preparare il ferraccio all'affinamento, il cola all'uscire dal forno fusorio entro stampi praticati sul suolo dell'officina, nei quali introdusse ferro in frantumi (*riblons*), ovvero il conduce direttamente entro un forno a riverbero, in cui il ferro in frantumi già si portò a calore rosso vivo, non tuttavia a tal temperatura che già produca il saldamento o l'adesione dei pezzi di ferro gli uni cogli altri. La materia fusa perfettamente è fatta fluire in un forno d'affinamento, dove si procede a convertirla in ferro malleabile col metodo ordinario. La proporzione di ferro deve, secondo l'autore, variare a norma della maggiore o minore ricchezza del ferraccio in carbonio: essa oscilla da $^1/_{10}$ ad $^1/_4$ ed anche $^1/_3$ del peso del ferraccio (2). Da queste maniere di procedere deve evidentemente rendersi più pronto l'affinamento, per quella parte che riguarda l'eliminazione del carbonio, giacchè l'addizione del ferro al ferraccio scema nel prodotto ottenuto la proporzione del carbonio al ferro. Aggiungono gli autori citati, riuscire la natura del ferro ottenuto migliore che quella che si conseguirebbe col comune lavoro nei forni a puddler.

Ad abbreviare l'affinamento si dirigono puranco quei procedimenti nei quali si fanno intervenire ossidi metallici, capaci di reagire col ferraccio, ed ossidarne il carbonio, il silicio, ecc. A tale oggetto il sig. Jullien (3), spillato il ferraccio dall'alto forno, il conduce a solidificarsi entro stampi come se si trattasse di oggetti di gitto, avendo cura che dal ferraccio si separino convenientemente le scorie: egli ottiene per tal modo barre o lastre secondo che vuolsi fabbricare ferro in verghe od in lamiera. Il che fatto, egli introduce i getti estratti dagli stampi entro casse di terra refrattaria, ed in esse li circonda e

(1) *Technologiste* 1850, pag. 4.

(2) *Technologiste* 1851, pag. 65.

(3) *Technologiste* 1853, pag. 226.

li inviluppa con ossidi metallici, tra i quali egli preferisce l'ossido di zinco o la giallamina naturale, tuttochè egli faccia uso, all'occorrenza, del sesquiossido di ferro, del biossido di manganese, del carbonato di protossido di ferro: col riscaldamento egli determina la reazione degli ossidi sul ferraccio, la quale ha per effetto la decarburazione del ferro e la sua conversione in ferro malleabile che puossi immediatamente lavorare ai cilindri per conformarsi in ferro da lavoro. L'autore dà preferenza alla calamina siccome materia che ossidando fornisce un metallo volatile, che vien discacciato dal calore, e non contamina il ferro (1). Col medesimo intendimento, ma in maniera diversa, operarono i signori Talabot e Stirling, i quáli, a predisporre il ferraccio all'affinamento, il fanno fluire dall'alto forno entro stampi, nei quali essi introdussero dapprima una conveniente proporzione di un ossido metallico (2), quale il sesquiossido di ferro, o l'ossido magnetico, o l'ematite, od ossido di zinco (3) o di stagno. Il ferraccio reagendo con gli ossidi accennati, e con essi mescolandosi, si dispone all'affinamento, e fornisce poi ferro in verghe di buona qualità. Negli stampi destinati a ricevere il ferraccio essi pongono talvolta per lo stesso scopo alquanto ferro metallico, ed insieme o segatura di legno, o materie oleose, o bituminose, le quali, scomponendosi in contatto col ferraccio rovente, forniscono prodotti volatili che ne attraversano la massa. Ella è cosa evidente che queste materie organiche non operano più, ad eccezione della segatura di legno, quali ossidanti (come gli ossidi metallici), ma utili si dimostrano pei prodotti idrogenati che se ne svolgono, i quali purificano in parte il ferraccio dal solfo.

Alla quale maniera di purificazione più specialmente si diressero altri metodi d'affinamento, nei quali fassi intervenire insieme all'aria atmosferica una corrente di vapore acquoso. Così Nasmyth (4) operò

(1) Non abbiamo dati positivi sul risultamento pratico del procedimento descritto; se il ferraccio fosse puro carburo di ferro l'operazione proposta dal sig. Jullien potrebbe essere sufficiente. Ma il silicio come potrassi eliminare non essendovi fusione?

(2) *Technologiste* 1855, pag. 6.

(3) Gli ossidi di zinco o stagno si usano secondo i citati autori quando intendesi di ottenere un ferro che contenga una piccola porzione di questi metalli, dai quali secondo lo Stirling si modifica in alcuni casi molto utilmente la natura del ferro. V. § 851.

(4) *Technologiste* 1855, pag. 402.

fondendo il ferraccio entro il forno a puddler, poi spingendo attraverso alla massa fusa una corrente di vapore acquoso: a tal uopo egli si serve di un tubo di ferro mobile e maneggevole che comunica con una caldaia da cui esso riceve vapore acquoso ad un'atmosfera e mezzo di pressione, e che pel suo estremo libero ed aperto s'introduce nel bagno metallico, e si adopera a modo di riavolo a smuovere ed agitare la massa liquida, così che questa in tutti i suoi punti si risenta del contatto delle molecole acquee. La scomposizione dell'acqua in contatto del ferraccio ha per effetto l'ossidazione del carbonio, del silicio, in parte altresì del solfo; ed insieme la combinazione dell'idrogeno col solfo che trovasi nel ferraccio, onde si genera acido solfidrico, che si disperde. Quando il ferro è portato a consistenza pastosa, si cessa l'azione del vapore e si continua l'affinamento come suolsi fare comunemente. L'impiego del vapore acquoso non deve, secondo l'autore, spingersi a compiuta eliminazione del carbonio, giacchè in tal caso si avrebbe una notevole alterazione del ferro, la quale tuttavia potrebbe tornare utile quando si cercasse, più che la quantità del prodotto, l'ottima qualità del medesimo. Più tardi questo procedimento venne modificato alquanto da Parry (1), il quale ad evitare il raffreddamento del ferraccio, conseguenza dell'uso del vapore acquoso a piccola pressione, suggerì l'impiego del vapore soprascaldato.

§ 1735. — Tra le proposte d'innovazioni nell'affinamento del ferro una ve n'ha che in questi ultimi anni trasse a sè in modo speciale l'attenzione dei pratici, ed è quella che è dovuta al sig. Bessemer, il quale definì il suo procedimento *Fabbricazione del ferro senza combustibile* (2), e che meglio si direbbe *Affinamento senza combustibile*. Il procedimento consiste nel ricevere il ferraccio fuso, quale fluisce da un alto forno, entro un serbatoio cilindrico, fatto a guisa di un piccol forno alla Wilkinson (*cubillot*), alla cui base si stabilirono cinque ugelli simmetricamente disposti, i quali lanciano nella cavità di questo piccol forno una corrente d'aria sotto una pressione equivalente a 6 o 7 metri d'acqua. Scaldasi dapprima il piccol forno con un fuoco di coke, poi tolto il combustibile si fa fluire in esso il ferraccio, mentre

(1) *Technologiste* 1858, pag. 568.

(2) Il procedimento si applica altresì alla fabbricazione dell'acciaio. V. *Technologiste* 1857, p. 1.

opera la macchina soffiante, e lancia l'aria per gli ugelli; l'altezza del bagno di ferraccio può portarsi a 50 o 60 centimetri al dissopra degli ugelli. Le cose essendo in questi termini, osservasi il metallo incandescente agitato da movimento come di bollizione; dal suo seno s'innalzano getti di gas ossido di carbonio che ardono alla bocca del forno, accompagnati da scintille di ferro. Durante la reazione dell'aria col ferraccio la temperatura di questo si eleva grandemente; il periodo di 15 o 20 minuti pare sufficiente per ardere tutto il carbonio che trovasi nel ferraccio allo stato di grafite; allora viene a sua volta a bruciarsi il carbonio combinato; la fiamma che si solleva dal forno prende maggior vigore; il metallo si rigonfia, e s'innalza di parecchi centimetri sul suo primo livello; una scoria leggera e bollosa viene a raccogliersi alla superficie; l'eruzione delle scorie cessa dopo 5 o 6 minuti, e le succede una fiamma fissa. Dopo 30 minuti incirca di lavoro, ed operando sopra 300 o 500 chil. di materia, si può questa massa di ferraccio ottenere perfettamente affinata: l'elevazione di temperatura cagionata dall'ossidazione del carbonio che fassi in seno al metallo fuso è tale che il ferro già affinato si conserva liquido, e si spilla, mercè un foro praticato ad altezza conveniente, e si raccoglie entro stampi.

Secondo il signor Bessemer, il ferro che si prepara in tal guisa ha purezza ragguardevole, maggiore di quella che si rinviene nel ferro affinato coi metodi comuni. Nel procedimento descritto l'aria atmosferica che intimamente si mesce alla massa fusa del ferraccio ossida non solo il carbonio, ma insieme il silicio ed i metalli stranieri, ed alquanto ferro altresì che ossidato passa nelle scorie; onde la depurazione del ferro riesce compiuta: il solfo esso pure si elimina in acido solforoso. La perdita in peso del ferraccio è di 12 $^1/_2$ per $^0/_0$ incirca. Tale è in complesso il metodo del signor Bessemer, di cui l'applicabilità alla pratica pare ancora contestabile: osservazioni ed esperienze dirette sembrano aver dimostrato, che il ferro fabbricato col descritto procedimento non sempre riunisce le proprietà che caratterizzano un buon ferro di fucina; che solo alcuni ferracci si prestano al lavorìo descritto: che finalmente solfo e fosforo non si eliminano mercè l'aria ossidante, ma rimangono nel prodotto dello affinamento (1).

(1) Il sig. Bessemer suggerì pure l'impiego del vapore acquoso come mezzo di eliminazione del solfo.

§ 1736. — Come procedimento diretto ed economico impiego del combustibile accenneremo quello del signor J. Birch (1), il quale costrusse un alto forno in tal maniera che nel crogiuolo stesso in cui il ferraccio si raccoglie si operasse la conversione di questo in *fino metallo*; il che ottenne dirigendo correnti d'aria a lambire il bagno metallico (2): il ferraccio vien quindi sottoposto all'affinamento. Questo procedimento, di cui non conosciamo ancora qual sia la pratica importanza, accenna a quanto può ancora farsi per l'economico impiego del combustibile; certamente i ferracci che non hanno mestieri d'essere convertiti in fino metallo potrebbero, al loro uscire dall'alto forno, condursi entro un forno a riverbero, e quivi sottoporsi all'affinamento; si farebbe in tal maniera risparmio di quella quantità di calore che è d'uopo impiegare per fondere i pani di ferraccio, come praticasi comunemente: forse sarebbe mestieri accrescere, operando in tal maniera, la proporzione delle battiture e delle scorie ricche, per compensare la deficienza di quell'azione ossidante che l'aria esercita al principio dell'affinamento sul ferraccio che entra in fusione. Coadiuverebbe d'altronde la decarburazione e la purificazione del ferraccio l'addizione di qualche ossido metallico, quali il biossido di manganese, o minerali di ferro ossidato puri, che si unirebbero alla carica, come d'altronde taluno ha già proposto di fare per agevolare l'affinamento.

§ 1737. — **Fabbricazione del ferro in barre colla ferraglia.** — Colla ferraglia, ossia col ferro vecchio e rotto, coi chiodi fuori d'uso e simili che il commercio fornisce, puossi fabbricare ottimo ferro, che dicesi dai Francesi *fer de riblons;* l'operazione consiste nel riunire parecchi pezzi di ferraglia in fasci, legandoli insieme con lastra o con fili di ferro, e scaldandoli a calore rosso-bianco (a bollore) entro un forno a riverbero. I fasci (*trousses* dei Francesi) hanno forma prismatica quadrata, la lunghezza loro è per lo più di 50 centim., con 15 centim. di lato. Pongonsi essi in numero di 14 o 16 sul suolo del forno, e tra essi si collocano mattoni refrattarii, ad evitare che si toc-

(1) *Technologiste* 1856, pag. 561.

(2) Per quegli altri metodi che si consigliarono a volta a volta per abbreviare l procedimento dell'affinamento, rimandiamo al giornale da noi più volte citato, il *Technologiste*, e specialmente alla memoria del sig. Abel inserta nel volume XIX del detto periodico (anno 1858, pag. 513 e 561).

chino. Si carica la graticola con combustibile fresco. Un alto camino munito di porta o registro alla sua bocca determina il necessario tirante d'aria. La temperatura elevata a cui quei fasci si portano dà al ferro la proprietà di saldarsi. È mestieri che la combustione sulla graticola si conduca per modo che l'atmosfera del forno sia riducente affine di evitare che il ferro si ossidi più che esso non è alla sua superficie. Il combustibile che si adopera più convenientemente per tale uso è il litantrace, la cui combustione fornisce fiamma lunga, ricca di carbonio e d'idrogeno. Durante il bollore si separano scorie nere, le quali sono assai ricche di protossido di ferro ed assai fusibili.

Ordinariamente in 20 minuti la carica del forno è portata al rosso-bianco; a tal punto l'operaio chiude la porta che sta alla bocca del camino; il forno si riempie allora di una fiamma rossa, ricca di materie carbonose: dopo alcuni minuti si estraggono ad uno ad uno i fasci di ferro, di cui le parti diverse sono a tal temperatura che la pressione ne determini la saldatura, e tosto estratti si sottopongono al lavoro dei cilindri laminatori che li convertono in barre. Gli spazii pei quali si costringe il ferro a passare debbono essere grandi assai in principio, poi via via minori. Le barre di ferro ottenute in questa prima operazione non sono ancora omogenee; è d'uopo tagliarle in pezzi, e riunir questi in manipoli, che si scaldano nuovamente a bollore ed a loro volta si lavorano ai cilindri.

Il ferro così fabbricato si considera generalmente siccóme di ottima qualità; è dolce e malleabile più che il ferro di fucina; la ragione sta evidentemente nell'operarsi sopra ferro che già avea sostenuto il lavoro dell'affinamento; e nel purificarsi ancora e mondarsi da silicio, carbonio, ecc., pel lavoro nel forno a riverbero, durante il quale una parte della ruggine di cui la vecchia ferraglia è sempre coperta reagisce sugli elementi accennati, e li determina, ossidandoli, a disperdersi (carbonio) od a passar nelle scorie, che, come fu detto, sono assai ricche di ossido di ferro.

§ **1737** *bis*. — La proprietà del saldarsi del ferro portato a calore rosso-bianco è la ragione per cui masse diverse di ferro arroventate, e poste a contatto reciproco, portate sull'incudine e battute insieme si consolidano l'una coll'altra, il che dicesi *bollire ferro con ferro*. È questo il lavoro che fassi tuttodì dai fabbri-ferrai nelle loro officine. Giova qui rammentare, che quando due pezzi di ferro si trovassero in conveniente condizione di temperatura per saldarsi, ma fossero

coperti di uno strato d'ossido, male si presterebbero alla saldatura. Perciò il fabbro-ferraio evita, per quanto è possibile, che l'aria del mantice con cui alimenta la combustione vada a lambire i pezzi di ferro che si fucinano, senza prima passare per uno strato notevole di carboni accesi che ne tolgan l'ossigeno; è questa pure la ragione per cui giunti i pezzi di ferro da saldarsi a bollore, il fabbricatore vi getta sopra alquanta sabbia silicea, la quale aderisce ai pezzi arroventati, e vi si fonde coll'ossido di ferro formatovisi, coprendoli di un vetro fusibile che in parte si separa nella fucina stessa sotto forma di scorie (*machefer* dei Francesi), in parte rimane aderente al ferro, liquida tuttavia e scorrevole così che, portata la massa metallica sull'incudine e percossa dal martello, essa ne viene espressa, e lascia la superficie metallica a nudo, capace di solidamente unirsi ad un' altra superficie, egualmente detersa, sotto la percussione.

§ **1738.** — **Fabbricazione della lamiera di ferro.** — La malleabilità del ferro, poco notevole alla temperatura comune, è grande assai quando il ferro si porta a calore rosso vivo. Quando perciò una massa di ferro vuol essere allargata ed appianata in guisa che ne risulti una lastra sottile, uopo è dapprima scaldarla alla temperatura accennata, e sottoporla quindi alla percussione od all'azione del laminatoio.

Le lastre di latta, che non sono altro che lamine sottili di ferro (1), si fabbricano talvolta con un maglio a penna appianata, che batte sopra un'incudine piana essa pure, od anche leggermente convessa nel mezzo. Le maggiori lastre (quelle ad esempio che servono a coprire edifizii, a fabbricare caldaie a vapore, ecc.) si fanno col mezzo di laminatoi, dei quali la forma e la disposizione si scorgono nella figura 520. La parte essenziale dell'apparecchio consiste nei due cilindri A di ferraccio, lavorati al tornio, sostenuti da due colonne hh' di ferraccio assai sode, ed appoggiati a cuscinetti sui quali essi si aggirano liberamente intorno al loro asse. Il cilindro inferiore riceve il movimento dalla macchina motrice, a cui si unisce col mezzo dell'asse d, e comunica il rotamento suo, ma in verso contrario, al cilindro superiore per mezzo dell'ingranaggio F: l'asse del cilindro inferiore si continua e si unisce ad un secondo paio di cilindri laminatori. La trasmissione del movimento dall'ingranaggio ai cilindri si fa in r, in modo che il rotare di quelli si possa interrom-

(1) Che poi si coprono di stagno, come vedremo a suo tempo.

pere e ristabilirsi a volontà per mezzo dei manicotti *m m'*. Le viti di pressione *g g* ed *a a'* servono ad avvicinare più o meno il cilin-

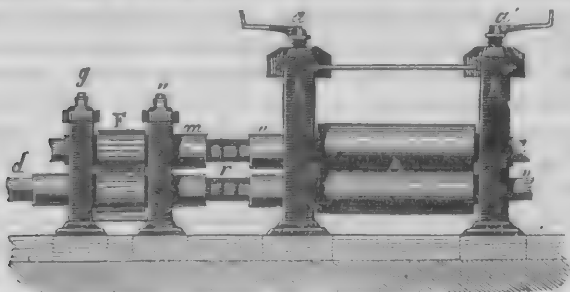


Fig. 520

dro superiore, che è mobile, al cilindro inferiore che è fisso nella sua posizione. Il ferro, che sceglies per tal uso tra il migliore per malleabilità e tenacità, vuol essere conformato in barre assai più larghe che spesse; la loro spessezza dev'essere in ragione della lunghezza dei fogli che voglionsi fabbricare: tagliansi in pezzi tanto lunghi quanto larghi voglionsi i fogli, poi si portano entro un forno a riverbero, in cui essi si scaldano a calore rosso, quindi si presentano ai cilindri giranti in modo che entrino fra essi per la maggiore loro dimensione, e parallelamente all'asse di rotazione. Fassi così ciascun pezzo di ferro passare tre o quattro volte tra i medesimi cilindri, i quali si vanno ad ogni volta ravvicinando col mezzo delle viti di pressione. Le lastre così abbozzate si scaldano una seconda volta, poi si portano tra altri cilindri (*cylindres finisseurs* dei Francesi), i quali le riducono alla sottigliezza voluta. È cosa indispensabile che l'atmosfera del forno in cui si arroventano le lastre che si lavorano nel modo anzidetto sia quanto è possibile riducente, affinchè il ferro non si ossidi alla superficie.

§ **1739**. — **Fabbricazione del filo di ferro.** — Il ferro fucinato di buona qualità è capace di prendere la forma di fili più o meno sottili, dei quali così frequente è l'uso nelle arti. Questa operazione, tutta meccanica, si eseguisce in officine speciali che diconsi *trafilerie* (*trefileries*): essa esige che il ferro riunisca in sè, nel più alto grado possibile, la tenacità e la duttilità, proprietà per le quali esso resista

alla trazione senza rompersi, ed insieme si presti a quella mutazione di forma che in esso vuolsi indurre pel trafilamento. Per tal ragione scegliesi di preferenza a tal uopo ferro fucinato proveniente da minerali puri per quanto è possibile, fabbricato negli alti forni al carbone di legno, e con aria fredda, e convertito in barre per affinamento nei forni alla contese, o simili.

Le spranghe di ferro, di forma quadrilatera, scelte tra le migliori per omogeneità e di struttura granosa uniforme, si scaldano a fuoco rosso-bianco in forno a riverbero, poi si sottopongono all'azione di cilindri laminatori, le cui scanalature sono così fatte che il ferro comincia per prendervi la forma ovale, poi si configura in cilindro del diametro di 8 a 10 millimetri. La disposizione dei cilindri è, quanto alla trasmissione del movimento, identica a quella che abbiamo descritta al § 1727: se non che piccola essendo la massa del ferro che arroventata vuolsi sottoporre al lavoro, e raffreddandosi essa prontamente, uopo è che il cilindramento si eseguisca con molta rapidità. Per tal ragione adoprasi un sistema di tre cilindri sovrapposti, dei quali uno, che riceve il movimento dalla macchina motrice, qualunque siasi, comunica la sua rotazione agli altri due col mezzo d'ingranaggi. La spranga pertanto presentata alla prima scanalatura tra i due cilindri A e B (fig. 521) viene da questi già alquanto assottigliata; ma tostochè il suo estremo già passò oltre ai due cilindri, essa è ripiegata in su e presentata alla seconda scanalatura dei due cilindri B e C, dai quali viene portata a diametro minore: uscendo da questa scanalatura il ferro convertito già in cordone cilindrico si fa passare nella terza scanalatura dei due cilindri A e B, e così di seguito. In alcuni minuti, la spranga quadrilatera su cui si opera, lunga un metro incirca ed avente da 25 a 30 millimetri di lato, si converte in un cordone cilindrico di 8 a 10 millimetri di diametro, e prende una lunghezza di 9 o 10 metri. A questa prima operazione si fa seguire il lavoro alla *trafila:* questa, come già fu detto al § 337, è una lastra d'acciaio in cui sono praticati fori conici di diametri varii e gradatamente decrescenti, pei quali il cordone di ferro preparato ai cilindri giranti si fa passare successivamente. Le trafile delle quali si fa uso nelle fabbriche di filo di ferro sono lastre AB (fig. 522) di ferro dolce rettangolari, nelle quali si praticò uno scavo rettangolare *cd* che si riempì di acciaio, che con opportuna fucinazione vi si fuse e vi si bollì cosiffattamente col ferro, da unirsi intimamente con esso.

Hanno per lo più coteste trafile lunghezza di metri 0,33, larghezza

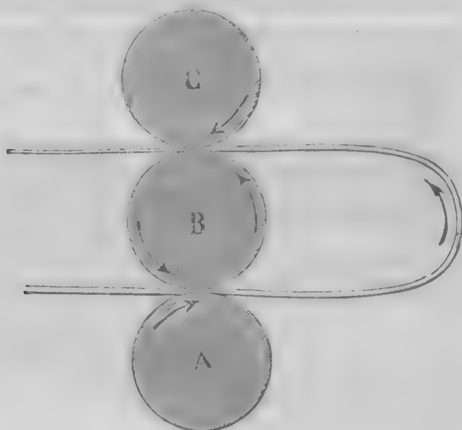


Fig. 521

m. 0,09 e spessezza m. 0,03. Convenientemente appianate, esse vengono quindi traforate in modo da praticarvi varii fori, col mezzo di

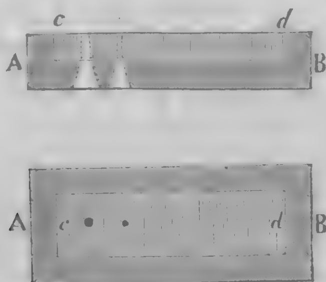


Fig. 522

punteruole d'acciaio di grossezza diversa, le quali s'introducono nella massa della trafila dalla parte del ferro, e si fanno uscire dalla parte che è di acciaio. Questo traforamento si fa a calore rosso-bruno: i

fori si ripuliscono dalla parte acciaiata con uno scalpello che ne toglie la parte sporgente, poi si arrotondiscono ancora con una punteruola (1).

Il cordone di ferro ottenuto col mezzo dei cilindri, come fu detto in precedenza, si ricuoce prima di sottoporlo al trafilamento: questa operazione può eseguirsi vuoi entro forni a riverbero, vuoi entro caldaie o pentole, nelle quali si chiude il ferro in cordone, così che l'aria non possa penetrarvi. Il ferro acquista per tal modo la cedevolezza che è necessaria pel buon successo del trafilamento. Fissata la trafila in un cavalletto verticale, si assottiglia un estremo del cordone, che poi s'introduce nel foro più ampio della trafila, e per quella parte che è di ferro, dove i fori hanno la loro maggiore sezione: dall'altra parte si afferra la punta sporgente con una tenaglia che è annessa ad un tamburo ad asse orizzontale, a cui s'imprime un movimento di rotazione mercè un opportuno motore. Il filo assottigliato passando pel primo foro lo si fa passare per un secondo, ecc. Questo lavoro stesso fassi pei fili minori coll'apparecchio che è rappresentato dalla figura 523: $a\,b$ è un asse orizzontale, che riceve movimento dal motore dell'officina; una ruota dentata p, portata dall'asse suddetto,

(1) Una descrizione minuta della fabbricazione delle trafile, e del trafilamento del ferro, trovasi in una pregevole Memoria, pubblicata nel 1845 per cura dell'amministrazione dell'interno del Governo piemontese, e compilata da una Commissione chiamata ad esaminare le condizioni della fabbricazione del filo di ferro in Piemonte, in quell'epoca, in cui l'attenzione del pubblico e dei reggitori del nostro paese era rivolta alla scelta dei migliori materiali, coi quali si costruissero i ponti sospesi, che in quel torno aveasi in mente di stabilire, e dei quali già parecchi eransi eretti in luoghi diversi. La Memoria ha per titolo: *Ricerche sulla fabbricazione dei fili di ferro negli Stati di S. M. il Re di Sardegna, e sui miglioramenti di cui essa è suscettiva.* In quell'epoca erano quattro le trafilerie nel nostro paese, nelle località di Pont, di Pont-Boset, di Giaveno e di Locana. Le sperienze che vennero istituite da un'apposita Commissione hanno dimostrato, che coi nostri minerali indigeni si possono conseguire fili di ferro capaci di pareggiare per bontà i migliori fili stranieri; che a questa fabbricazione si prestano specialmente i minerali di ferro spatico di S. Giorgio de Hurtières (Moriana) quando se ne tragga il ferraccio al carbone di legno ed all'aria fredda, se ne affini il ferraccio col metodo contese, si scelgano i pezzi da lavorarsi alla trafila omogenei, granosi, e se ne migliori la qualità con un secondo bollore in pacchi, ed un secondo lavoro ai cilindri, poi nel trafilamento si seguano alcune precauzioni, che l'esperienza ha indicate favorevoli alla buona riuscita di tale operazione.

comunica il movimento ad una ruota orizzontale *q*, la quale porta un asse verticale unito ad un tamburo leggermente conico C (detto

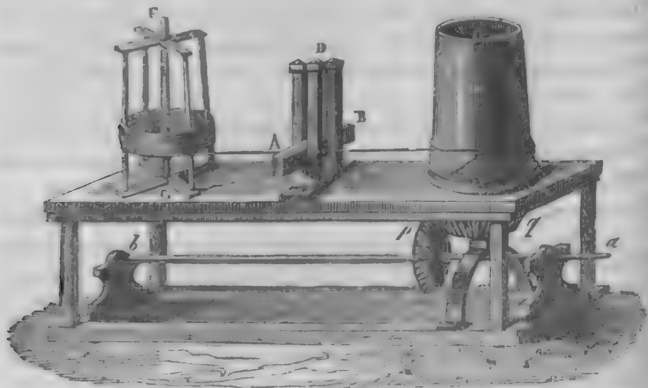


Fig. 523

bobine dai Francesi). Su questo si fissa l'estremo del filo di ferro, col mezzo d'una tenaglia; la trafila AB è tenuta verticalmente alla direzione del filo tra montanti verticali in D. FG è un'aspa su cui è avvolto il filo di ferro che va lentamente passando per la trafila; essa è mobile intorno al suo asse verticale. Così, messo in movimento il tamburo C, fassi passare il filo per uno dei fori; poi terminata tale operazione si arresta il movimento del tamburo, si avvolge il filo sopra un'altr'aspa, e si comincia un secondo trafilamento. Col seguirsi di queste operazioni il ferro diventa agro e duro a segno che rifiuta di più oltre assottigliarsi, e se pur si sforzasse a passare per fori minori, o si romperebbe, o si sfibrerebbe, o guasterebbe i fori della trafila. È d'uopo perciò ricuocerlo, il che si fa scaldandolo avvolto in matasse entro una pentola di ferro cilindrica, in cui le matasse circolari si dispongono le une sulle altre, sicchè la riempiscano fino all'orlo. Compiuta la carica si pone sull'orifizio della caldaia un coperchio che la chiuda a puntino, di cui per soprappiù si luta la giuntura con un misto d'argilla e sabbia ed alquanto sterco di cavallo. La caldaia è poi collocata in opportuno apparecchio in cui essa si scalda vuoi con fuoco diretto, vuoi, il che è più economico, colle fiamme

perdute del fuoco contese in cui si affina il ferro. Quando si giudica essersi sufficientemente arroventato il filo di ferro (il che è dopo alcune ore), si cessa il fuoco, si chiude il forno, e si abbandona a lentissimo raffreddamento (1). Per questa operazione il filo riesce disposto a passare per nuovi fori della trafila di diametro minore. Le ricotte vogliono essere ripetute parecchie volte, a misura che il filo si assottiglia e diventa agro.

In alcune officine (2) i fili di ferro ricotti vengono assoggettati a lavatura con liquido acido che ne disciolga l'ossido generatosi alla loro superficie durante la cottura; il che si fa tenendoli per due ore incirca immersi entro un misto d'acido solforico del commercio 1 parte ed acqua 14 parti. Usasi in alcune officine procurare il distacco dell'ossido dalla superficie dei fili ricotti, sottoponendo questi a scosse vive e frequenti, mentre sovr'essi si fa fluire un filo d'acqua (3).

§ **1740. — Fabbricazione dell'acciaio.** — Da quanto dicemmo intorno ai carburi di ferro (§ 737) emerge l'acciaio essere ferro combinato con una proporzione di carbonio, che pur non eccede il limite di 1 ad 1,5 %. La presenza del carbonio dà a questo prodotto le proprietà che lo caratterizzano, d'essere cioè fusibile ad alta temperatura, di potersi tuttavia a calor rosso sottoporre al lavoro della fucina, ed in ultimo di prendere, per vicende di temperatura, durezza ed elasticità varie di grado (tempera); la quale ultima proprietà è quella su cui si fonda particolarmente l'utilità sua nelle arti.

Accennammo a suo tempo la proprietà di cui gode il ferro di combinarsi col carbonio quando con esso si scaldi per più o men lungo tempo; vedemmo inoltre come dal ferraccio il più ricco di carbonio si possa, coi procedimenti di affinamento, giungere a compiuta decarburazione, ed ottenere ferro di fucina, o ferro in barre che dir si voglia. Dalle quali cose emerge manifestamente come per

(1) Nella officina di Pont la caldaia riceve da 300 a 500 chil. di fili di ferro per ogni carica; il fuoco dura 5 ore col consumo di 400 chil. di carbone: cessasi il fuoco, lasciando ancora il forno aperto perchè tutto il carbone si bruci, poi si chiudono tutte le aperture del forno, e si abbandona a sè per 15 a 20 ore: non è che dopo questo lasso di tempo che s'apre la caldaia per estrarne le matasse.

(2) Ad esempio in quella di Pont-Boset, che era proprietà dei signori Cantara.

(3) Così si praticava a Magdesprung (Hartz) nel 1832. Vedi la Relazione sopra citata.

due vie diverse assai si possa conseguire l'acciaio: l'una per carburazione del ferro, l'altra per decarburazione del ferraccio; quella e questa tuttavia circoscrivendosi entro limiti determinati.

§ 1741. — **Acciaio di cementazione.** — Dicesi così quello che si fa per mezzo della combinazione del ferro col carbonio.

Se in un crogiuolo perfettamente chiuso si scaldi fortemente, e per lungo tempo, ferro dolce con carbone vegetale, od altra materia carbonosa, si conseguirà una massa di carburo di ferro che potrà aver la natura dell'acciaio: i due corpi (ferro e carbonio) si uniscono senza che nè l'uno nè l'altro vengano a perdere la loro solidità: il carbonio contrae unione colla parte più superficiale del ferro con cui esso è ad immediato contatto; il carburo che si forma reagisce a poco a poco col ferro sottoposto, a cui esso cede una parte del carbonio, per arricchirsi nuovamente di questo elemento con ulterior reagire col carbone da cui è involto; così a poco a poco tutta la massa di ferro si trova successivamente carburata, e convertita in acciaio. Questa mutazione è quella appunto a cui soggiace il ferro nei forni di cementazione, dei quali la forma è rappresentata dalla figura 524: F è la

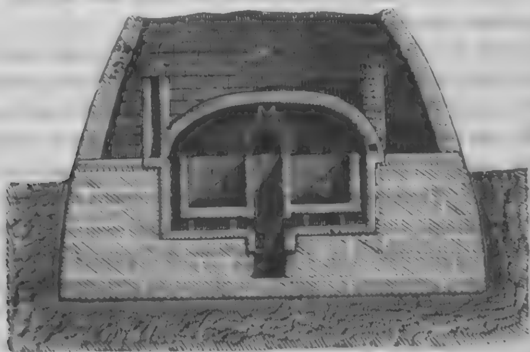


Fig. 524

graticola del forno; sovr'essa sono disposte due casse rettangolari CC fatte con mattoni refrattarii, intorno alle quali circolano i condotti che portano la fiamma, la quale poi esce pei cammini oo dopo aver circondate le casse stesse in tutto il loro ambito; al che conferisce il vôlto M che a queste sovrasta. Le casse hanno da m. 2,50 a m. 5 di

lunghezza, da m. 0,7 a 0,9 di larghezza ed altrettanto di altezza: il tutto è sormontato da un'ampia cupola V di forma conica, la quale fa l'ufficio d'un camino. Il combustibile che si arde sulla graticola dev'essere capace di produrre fiamma lunga, affinchè uniforme e regolare riesca il riscaldamento. In queste casse si colloca il ferro in barre, involto in una materia essenzialmente costituita da carbonio, che dicesi il *cemento*. Ordinariamente lo si prepara con carbone di legno ridotto a polvere sottile, a cui si aggiunge $^1/_{10}$ del suo peso di ceneri ed alquanto sale marino. Cominciasi pertanto dal fare sul fondo delle due casse *cc* un letto di cemento di 5 centimetri d'altezza, che si comprime fortemente, poi sovra questo si collocano di costa le spranghe di ferro, le quali, alquanto meno lunghe delle casse che debbono riceverle, hanno larghezza di 30 a 50 millimetri e spessezza di 10 millimetri incirca. Collocansi queste, come dicemmo, di costa, l'una accanto all'altra, con un intervallo di 1 centim. che le separi, nel quale si pone e si comprime cemento, di cui fassi ancora sovra esse un letto di 15 a 20 centimetri, sul quale si adagia un nuovo ordine di barre, ecc. Così si va riempiendo le casse fino a 15 centimetri dal loro orlo, poi queste si chiudono vuoi con uno strato di sabbia battuta, vuoi con mattoni refrattarii.

La carica di un forno, costrutto come fu detto, può ascendere da 20 a 40 mila chilogr. Le casse sono ai loro estremi provvedute di aperture comunicanti con altrettante porticine scolpite nelle pareti del forno M, per le quali si possono estrarre alcune delle barre che si cementano, affine di giudicare dall'ispezione loro dell'andamento della cementazione. Terminato il caricamento si comincia il fuoco, che in 24 ore raggiunge il grado d'intensità che meglio si appropria all'operazione che descriviamo, e che corrisponde presso a poco alla fusione del rame. Quando si raggiunse questo limite si continua il fuoco per 7 od 8 giorni, terminati i quali si cessa il fuoco, si chiude il focolare e si lascia a sè il forno a lento raffreddamento. Per 100 chil. di ferro si consumano 75 chil. di carbone (litantrace). Si estraggono quindi le barre dalle casse: esse si mostrano tutte coperte di piccole ampolle o vescichette prodotte da svolgimento di materie gasose: esse sono convertite in acciaio (*acier poule* dei Francesi, *blistered steel* degl'Inglesi). La loro massa non è tuttavia omogenea: più carburate all'esterna loro parte, il sono meno nel loro interno. Questo difetto di omogeneità sarebbe assai più manifesto se le spranghe non avessero

che poca spessezza in proporzione della loro larghezza: potrebbero esse presentare la parte loro interna ancora poco o nulla carburata, od essere ricche assai di carbonio, e quasi convertite in ferraccio, nella loro parte periferica. Egli è per ciò che un tale acciaio non si presterebbe immediatamente ad uso veruno nella meccanica, ma esige di esservi preparato col mezzo della fucinazione; il quale lavoro si fa rompendo in spranghe brevi le barre, accozzando insieme pezzi di natura diversa (qual più qual meno cementato), scaldando i fasci in un forno da fucina, e lavorandoli poi al maglio (od anche ai cilindri laminatori). Durante il riscaldamento s'ispergono i fasci con sabbia, la quale, fondendosi coll'ossido di ferro, vi forma un vetro che li protegge dall'ossidazione ulteriore, e ne deterge le superficie, rendendo così facile la saldatura. L'acciaio lavorato in tal maniera presenta un fenomeno singolare durante l'azione del maglio. Se le barre che si lavorano non sono molto grosse, uscite dal forno di fucina rosse di fuoco, presto si raffreddano, e prendono un colore scuro; ma tostochè il maglio le percuote, scorgonsi farsi vivamente rosse per la violenta e frequente vibrazione a cui soggiacciono: il calore che si sviluppa è bastevole perchè non sia mestieri di più scaldarle al fuoco. Il maglio che serve a tal uopo (*tilt hammer* degl'Inglesi) ha una penna pesante da 70 a 90 chilogr., e dà per minuto da 200 a 300 colpi. L'acciaio lavorato in tale maniera è specialmente impiegato nel fabbricare istrumenti da taglio (esso prende perciò presso gl'Inglesi il nome di *shear steel*).

Per la fabbricazione dell'acciaio di cementazione sceglesi ferro in barre d'ottima qualità: in Inghilterra adoprasi a tale uso quasi esclusivamente il ferro di Svezia (1), che si ricava da minerali di ferro ossidulato magnetico e manganesiferi.

La maniera di fabbricazione dell'acciaio di cementazione che abbiamo descritta è quella che esclusivamente si segue nell'Inghilterra, specialmente a Sheffield ed a Birmingham.

§ **1742. — Acciaio di fucina od acciaio naturale.** — L'altro pro-

(1) Il nostro ferro della valle d'Aosta, ricavato dai minerali di ferro magnetico di Cogne e di Traversella, venne sperimentato in officine inglesi per la cementazione, e pare aver dati buoni risultamenti. Il ferro nostro sovra menzionato non è manganesifero; sarebbe tuttavia facile introdurvi manganese nel lavoro della riduzione negli alti forni o nell'affinamento.

cedimento con cui si fabbrica acciaio consiste in un affinamento del ferraccio, condotto fino a tal segno che il ferro non riesca interamente decarburato, e contenga ancora di carbonio quel tanto che si richiede per dargli le qualità e la natura dell'acciaio. Come si comprende, quest'operazione potrà eseguirsi in *forni da fucina* a piccoli focolari di affinamento, analoghi a quelli contesi, germani, ecc., ovvero entro forni a riverbero, somiglianti ai forni a puddler. In Germania, nella Stiria, nella Silesia usasi fabbricare l'acciaio naturale in piccoli fuochi di affinamento. Scelgonsi per tale oggetto i ferracci bianchi cristallini, prodotti da minerali di ferro spatico (carbonato di protossido di ferro), lavorato in forni fusorii a carbone di legno. Preparasi il ferraccio colandolo in lastre di 3 a 5 centimetri di spessezza. Riempiuto il focolare con carbone acceso, pongonsi nel medesimo da 5 a 6 lastre di ferraccio, collocate verticalmente, le quali debbono essere portate successivamente a fusione; nel fondo del focolare pongonsi, in proporzione conveniente, scorie ricche e battiture del maglio: fondesi allora la prima lastra, il metallo si raccoglie liquido sul fondo stesso, ma per l'ossidazione del suo carbonio diventa presto pastoso: si procede alla fusione di una seconda lastra, la quale ridona liquidità alla massa già ispessita: frattanto l'aria che si spinge nel forno opera in parte la decarburazione, e per tal cagione si avvera un nuovo inspessimento: fondesi una terza lastra, in guisa che le gocce liquide cadano sul centro della massa pastosa già formatasi nel fondo del forno, e di cui la parte centrale sola si liquefà: così si prosegue l'operazione finchè siansi fuse successivamente, ed unite in una sola massa, 6 o 7 lastre di ferraccio, formanti insieme un peso di 150 a 200 chilogr. Fansi allora uscire dal forno le scorie, poi si estrae la massa metallica, la quale a colpi di martello si divide in 7 od 8 cotticci (*lopins*) aventi la forma di cunei, la cui parte più sottile corrisponde al centro della massa da cui si staccarono. I cotticci sono riposti nel fuoco, mentre si comincia una seconda operazione sovra altro ferraccio, e scaldati successivamente a rosso si portano sotto al maglio, e quivi convertiti in barre quadrate di 32 millimetri di lato. Dalla descrizione di tal maniera di lavoro si argomenta facilmente, 1° che la mutazione alla quale soggiace il ferraccio è ancora, come nel vero affinamento, una ossidazione dipendente tanto dall'ossigeno dell'aria che si spinge nel forno, quanto da quello che proviene dalle scorie ricche e dalle battiture; 2° l'ossidazione aggredisce il silicio

ed una parte del carbonio, dal che risulta da una parte la formazione delle scorie che si accumulano nel focolare, dall'altra l'ispessimento del ferraccio, reso meno fusibile, e fatto capace di resistere al lavoro del maglio; 3° che, operando come fu detto, la ossidazione si arresta, per dir così, a mezzo, giacchè il processo di affinamento si limita a quella parte che i Francesi dicono *mazéage*, sopprimendosene la seconda parte, cioè il sollevamento del ferraccio già reso denso e pastoso, e soprattutto la seconda fusione, che è quella che nell'affinamento comune dà al ferro la natura sua per compiuta eliminazione del carbonio; 4° che non potendosi nel descritto modo di operare moderar sempre a puntino la decarburazione del ferraccio, deve di necessità avvenire che il prodotto non riesca affatto omogeneo, e che ora più ora meno si avvicini per la natura sua al ferro malleabile. Difatto nelle operazioni successive, che si eseguiscono nel medesimo focolare e coi materiali stessi ed apparentemente col medesimo procedere, ora si conseguisce buon acciaio e perfetto, ora acciaio più del dovere ricco di carbonio, che ancora possiede proprietà del ferraccio, ora un ferro, che dicesi *duro* od *acciaioso*, che più al ferro si accosta che all'acciaio; onde la necessità della scelta tra le barre non solo, ma tra i pezzi diversi della barra medesima, e la necessità del fucinare e lavorare insieme in pacchi pezzi d'acciaio assortiti, per farne barre uniformi, col mezzo del ribollimento e del lavoro del maglio o dei cilindri (*corroyage* dei Francesi); 5° che a ragione si sceglie, per la conversione in acciaio, il ferraccio bianco manganesifero proveniente dai minerali spatici, lavorati al carbone di legno, e per lo più ad aria fredda, perciocchè sono questi ferracci i più puri, i meno ricchi di carbonio e silicio, e già per la loro composizione si avvicinano all'acciaio (vedi *la tavola*, pag. 699).

§ **1743**. — **Acciaio fuso**. — L'acciaio di cementazione come l'acciaio naturale o di fucina non conseguiscono mai la perfetta omogeneità. Egli è per ciò che per molti usi torna in acconcio sottoporre l'acciaio alla fusione per poi colarlo entro stampi in forma di verghe, che quindi si fucinano e si lavorano per la confezione dei varii oggetti o strumenti che richieggono omogeneità di materia, ed in grado eminente le proprietà della tenacità, della durezza, ecc. Fondesi l'acciaio entro crogiuoli di terra refrattaria, di cui la forma è rappresentata dalla figura 525. Ciascuno di questi può ricevere una carica di 15 chilogrammi d'acciaio ridotto in frantumi.

Introducesi il crogiuolo entro un forno a vento, quale è quello che è rappresentato dalla figura 526; in questa scorgesi il crogiuolo collocato sulla graticola nel corpo del forno A. Il ceneraio F serve al passaggio dell'aria che alimenta la combustione, il camino BC, alto parecchi metri, determina il tirante d'aria che alimenta la combustione. Esso è munito in *r* di registro che serve a moderare la velocità della corrente dell'aria. Il corpo del forno ha m. 0,90 di profondità ed è di forma rettangolare, con due lati maggiori di m. 0,50 e due minori di m. 0,40. Le sue pareti sono costrutte con pietra silicea capace di resistere ad alta temperatura senza fondersi. Collocato pertanto il crogiuolo nel forno, lo si riempie colla carica d'acciaio succennata, e lo si chiude col suo coperchio, poi si pone all'intorno di esso il combustibile, che è coke di ottima qualità, duro, sonoro, ridotto in pezzi della grossezza del pugno. Al caricamento del crogiuolo e del forno serve l'apertura di questo che tiensi poi, durante la combustione, chiuso da un otturatore di terra refrattaria *mn*. Ordinariamente fondesi la carica di 15 chilogrammi in quattro ore di fuoco continuato, spirato il qual tempo si estrae il crogiuolo e se ne versa il contenuto entro stampi (*lingotière*) di ferraccio. Il crogiuolo si riporta immediatamente nel forno, e si ricarica, quindi si scalda a temperatura che liquefaccia l'acciaio; il che non esige più che 3 ore di tempo, giacchè il forno ed il crogiuolo sono già caldi per la precedente operazione. Un crogiuolo di buona qualità può servire anche a tre fusioni successive (1).



Fig. 525

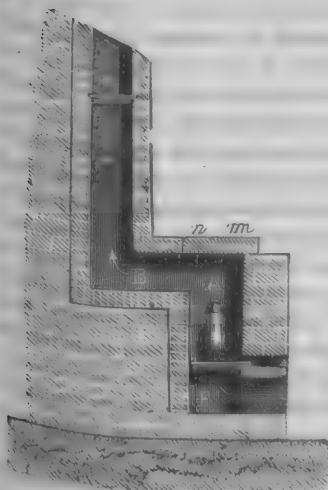


Fig. 526

(1) Rammentasi qui che nella fabbricazione dell'acciaio di cementazione s'im-

§ **1744.** — La fabbricazione dell'acciaio fu, come quella del ferro, oggetto di studio pei metallurgi e pei fabbricanti, i quali cercarono di facilitarla, o d'introdurvi procedimenti coi quali essa si rendesse meno dispendiosa.

Accenneremo qui sommariamente alle più essenziali tra le proposte innovazioni.

Il sig. Chenot propose d'ottenere l'acciaio direttamente dai minerali di ferro, riducendo questi a ferro metallico col mezzo dell'ossido di carbonio (1). Con ciò egli ottiene ferro ridotto sotto forma di spugna, ch'egli imbeve di materia grassa, per sottoporla a riscaldamento, per cui l'eccesso della materia grassa si discaccia, lasciando nella massa spugnosa quanto basta di carbonio per costituire l'acciaio. La spugna così preparata è addensata col mezzo della compressione, poi introdotta in un crogiuolo, con aggiunta di manganese se fia duopo, e con un flusso d'acido borico deacquificato e polverizzato: il crogiuolo si porta in un forno, in cui si scalda a fusione; così si ottiene l'acciaio fuso, per dir così, di primo getto.

La maggior parte dei nuovi procedimenti di fabbricazione dell'acciaio prendono le mosse dal ferraccio, e consistono nel toglierne una parte del carbonio con reazioni di ossidazione.

Il sig. Onions (2) fa mescolanza in un crogiuolo di sesquiossido di ferro naturale, detto *ematite*, 2 parti, acciaio comune fabbricato coi metodi conosciuti 4 parti, e ferraccio di buona qualità fabbricato per la preparazione del ferro in barre 94 parti. I materiali riuniti nel crogiuolo vi si portano a fusione, e la massa liquida si può colare entro stampi affine di ottenere direttamente oggetti d'acciaio fuso, che poi si possono ricuocere e temperare come se fossero d'acciaio comune. Lo scopo di questo procedimento è chiaramente il sottrarre silicio e carbonio al ferraccio, mercè l'ossigeno che l'ematite fornisce.

Il sig. Jullien (3) fonde ferraccio e lo getta entro stampi, nei quali

piegarono vantaggiosamente i gas perduti degli alti forni, condotti a riscaldare le casse di cementazione. Vedi la Memoria del signor Brush ispettore delle miniere, il quale riferisce le sperienze istituite in proposito nelle ferriere di Friederichshal. *Technologiste*, t. XIX, p. 289.

(1) *Technologiste* 1856, p. 65.

(2) *Technologiste* 1852, p. 403.

(3) *Technologiste* 1853, p. 226.

esso si conforma in barre od in lastre, poi pone quelle o queste entro casse analoghe a quelle che servono alla cementazione (§ 1741), circondandole con polvere d'ossidi metallici o di carbonati (ossidi di ferro o di zinco, giallamina, ecc.), e ve le scalda per quel tempo che è necessario a sottrarre quel tanto di carbonio che eccede la misura richiesta nell'acciaio.

Ai quali procedimenti si accosta quello di Uchatius (1), il quale porta a fusione il ferraccio, poi il fa colare entro acqua in modo da conformarlo in piccoli grani. La granaglia così preparata si mesce con 20 % del suo peso di minerale di ferro spatico torrefatto e con 40 % di argilla: la mescolanza è introdotta entro crogiuoli di terra refrattaria e portata a fusione, per essere quindi versata entro stampi. A facilitare la produzione dell'acciaio aggiunse più tardi l'autore medesimo alquanto biossido di manganese.

Quest'ultimo procedimento che abbiamo sommariamente descritto pare non essere solo concorde coi principii della scienza, ma avere altresì ricevuta la sanzione della pratica industriale.

§ 1745. — Giova qui far menzione speciale della conversione del ferraccio in acciaio col mezzo dei forni a riverbero (forni a puddler). Evidentemente dev'essere possibile, facendo uso di tali forni, operando sopra ferracci che si prestino alla produzione dell'acciaio naturale (ferracci bianchi lamellari, poveri di carbonio), arrestare l'affinamento a tal punto a cui una parte ancora del carbonio rimanga unita al ferro, e tuttavia questo abbia già acquistato la proprietà di potersi fucinare e lavorare al maglio: il prodotto sarà in tal caso l'acciaio.

Le prime esperienze su tal maniera di fabbricazione dell'acciaio si fecero in Alemagna, in Stiria, in Baviera, poi più tardi in Westfalia, dove i tentativi furono coronati di felice successo.

Il forno in cui si lavora il ferraccio per essere mutato in acciaio è analogo ai forni a puddler comuni, col suolo tuttavia alquanto più stretto e profondo. Vi s'impiega il ferraccio bianco, di cui si lavora per ogni operazione una quantità minore di quella che si lavorerebbe quando si volesse ottenere ferro in barre; al ferraccio si aggiungono scorie, o meglio un fondente di biossido di manganese e di sale di soda (carbonato di soda). L'affinamento si conduce come nei forni a

(1) *Technologiste* 1856, p. 562.

puddler comuni fino al punto in cui il ferraccio fuso dapprima, e fatto perfettamente liquido, comincia a farsi denso e granoso, e prende consistenza pastosa: quando questi segni si manifestano, si sopprime interamente il tirante d'aria pel camino, chiudendolo colla porticina di cui è munita la sua bocca: chiudesi pure la porta di lavoro; il ferro si raduna al fondo del bagno e si copre di uno strato di scorie, mentre la temperatura del forno si abbassa di alquanto. Dopo alcuni minuti (10 al più) il ferro ha acquistato tal consistenza che, aperto alquanto il camino, si può cominciare a lavorarlo per formare i masselli (*loupes*), dei quali ciascuno è portato sotto il maglio, che ne esprime accuratamente le scorie. I masselli possono immediatamente ridursi in tagliuoli, scaldarsi quindi a fuoco dolce, ed ulteriormente lavorarsi. La durata di queste operazioni è minore di quella dell'affinamento compiuto in ferro dolce. Il prezzo del lavoro è tuttavia alquanto superiore, per la minor carica che si lavora, e per le frequenti riparazioni dei forni.

Analogo a questo procedimento è quello che fu descritto e proposto dal sig. Bremme (1), il quale consiglia inoltre di aggiungere argilla al ferraccio, e di gettare nel forno del sale marino, allo scopo d'eliminare dal ferraccio il solfo e coadiuvare la separazione della silice.

In modo analogo propose di convertire il ferraccio grigio in acciaio il sig. Collins (2), caricando cioè il ferraccio (2 quintali) in un forno a riverbero, con addizione di eccesso di silicato di ferro o d'ossido di questo metallo, e procedendo all'affinamento come pel ferro, ma lasciando la massa in riposo ad elevatissima temperatura, per la quale (dice l'autore) si ossidino le impurità, non il carbonio, cominciando ad agitarla quando essa mostra tendenza al rigonfiamento, e facendone, sotto elevata temperatura, i masselli che si portano poi sotto il maglio. Il ferro che in tal maniera si ottiene è di grana stretta, che lavorato in barre od altrimenti può facilmente convertirsi in acciaio fuso, fondendolo in un crogiuolo con materie carbonose.

Ad ottenere buon acciaio nei forni a riverbero suggerisce il signor Broaman (3) d'operare la fusione del ferraccio a temperatura alta quanto è possibile, quindi, la massa metallica essendo liquida, agitarla con-

(1) *Technologiste* 1853, p. 68.

(2) *Technologiste* 1853, p. 453.

(3) *Technologiste* 1855, p. 290.

tinuamente, aggiungendovi, per 380 a 400 parti di ferraccio, un misto di parti $^{2}/_{3}$ di sale marino e parti $^{1}/_{3}$ di biossido di manganese. Se il calore è bastantemente forte, la massa metallica si rigonfia, per la reazione del biossido di manganese col carbonio non combinato nel ferro: contemporaneamente il sale marino forma colla silice e coi materiali stranieri ossidati una scoria liquida. Cessato lo svolgimento dei gas, si accresce il calore nel forno, e quando nella massa metallica cominciano a mostrarsi grani di ferro saldabili, si cessa dall'agitare, e solo si cerca di ravvicinare i grani gli uni agli altri con un riavolo, così si formano piccoli masselli che poi ulteriormente si lavorano.

Rammentiamo finalmente il procedimento già descritto del signor Bessemer (§ 1735), nel quale una corrente d'aria fortemente spinta per entro ad una massa fusa di ferraccio ne arde il carbonio, e ne elimina ossidati il silicio, il solfo, ecc.; sicchè se spingasi all'ultimo limite possibile la decarburazione si conseguisca ferro duttile, se poi si arresti l'ossidazione a tal segno che ancora rimanga carbonio in proporzione notevole combinato al ferro, si ottenga acciaio.

§ **1746**. — Come a conclusione di quanto dicemmo finora intorno alla fabbricazione dell'acciaio ci giova far menzione di un lavoro recentemente presentato alla Società delle Arti di Londra dal signor Binks (1), nel quale l'autore espone i risultamenti delle sue sperienze ed osservazioni relativamente alla conversione del ferro in acciaio. Per esse risulterebbe che l'azoto prende parte essenziale in questa metamorfosi del ferro. Secondo il sig. Binks il ferro non si muta in acciaio, nè quando si calcina anche fortemente in contatto immediato col carbonio, nè quando si scalda in contatto coll'ossido di carbonio o carburi d'idrogeno di qualunque natura; per l'incontro havvi formazione di acciaio ogniqualvolta il ferro si calcina con carbone in presenza di una proporzione d'aria atmosferica, che determini bensì la combustione d'una parte del carbonio, ma lasci questo sempre in eccedenza. Il ferro scaldato in un'atmosfera di gas idrogeno bicarburato e d'ammoniaca si cangia in acciaio; egualmente quando essendo rosso di fuoco s'immerge in un olio contenente materie azotate. È cosa già da lungo tempo conosciuta che se si scalda un pezzo di ferro, poi sopra esso si applichi polvere di prussiato giallo di potassa, si ottiene la conversione sua in acciaio, spesso solo superficiale, ma

(1) *Technologiste* 1858, p. 71.

tanto più innoltrata quanto più si prolunga la reazione. Il sig. Binks osservò avvenire la medesima mutazione se al prussiato giallo di potassa si sostituisca il puro cianuro di potassio. L'ammoniaca fatta reagire sul ferro dolce (privo quanto è possibile di carbonio) di per sè non lo cangia in acciaio; ma opera questo mutamento quando il ferro contenga carbonio. Queste osservazioni sono in armonia con quanto l'esperienza ha dimostrato, che nella tempra a pacchetto (§ 738) efficaci più degli altri carboni si dimostrano quelli che provengono da materie animali, quali sono il cuoio, i peli, ecc., e che egualmente efficace si trova a tal uso la fuliggine, sostanza che sempre contiene ammoniaca. Rammentiamo qui che in parecchi ferracci si rinvenne azoto (§ 1711); e che il sig. Binks ne trovò nell'acciaio fino a 0,2 %. Su questi principii fondò il signor Binks alcuni nuovi procedimenti di fabbricazione dell'acciaio. Così egli comincia dal fondere il ferraccio, e purificarlo, facendolo attraversare da una corrente di un misto d'ossido di carbonio e di azoto, quale si ottiene facendo passare una corrente d'aria attraverso ad una grande massa di carbone incandescente. Ai gas in tal modo ottenuti egli aggiunge talvolta vapore d'acqua, ammoniaca, cianogeno, badando sempre che la massa gasosa non contenga ossigeno libero prima di venire a contatto col metallo fuso. Per tal maniera egli ottiene un ferro carico di carbonio, ch'egli converte quindi in acciaio, col farvi reagire sopra ferrocianuri o ferricianuro di potassio o di sodio, o soli od insieme a carbonato di soda (1).

§ **1747**. — **Acciaio indiano**. — Questa maniera di acciaio, detta comunemente *wootz*, pregiata assai per la fabbricazione di strumenti da taglio (rasoi, temperini, ecc.), si prepara nell'India nel modo seguente (2). Il minerale che a tal uso si destina è ossido di ferro magnetico: lo si separa, quanto più si può, accuratamente dalla matrice

(1) L'autore di questa Memoria non espose troppo esplicitamente il suo modo di procedere. Perciò abbiamo dovuto limitarci a farne questo cenno alquanto vago, da cui tuttavia si desume il concetto preciso abbastanza del principio su cui si fonda e dei mezzi proposti per conseguire l'intento. Certamente l'impiego dei cianuri non potrà mai riuscire economico; ma in iscambio potrebbero all'uso stesso destinarsi i carboni azotati, o carbone misto con sali ammoniacali (di questi fa pur cenno il signor Binks).

(2) Vedi Phillips, op. cit.

silicea che lo accompagna, poi lo si fonde in una specie di alto forno, di forma conica, alto da m. 1,20 a m. 1,50, avente per diametro inferiore m. 0,60 e per diametro superiore (alla bocca) m. 0,30. Interamente formato d'argilla refrattaria, esso è munito di un ugello formato da un tubo rozzamente costrutto con terra refrattaria, a cui si conduce il vento spinto da un mantice, unito ad un portavento di canna di *Bambou*. Riempiesi il forno con carbone vegetale che si accende, e di cui si anima la combustione mercè l'aria della soffieria; quando la massa del combustibile è accesa, si aggiunge alla bocca una porzione di minerale leggermente inumidito con acqua, e si copre di un altro strato di carbone. Continuasi il lavoro del forno per tre o quattro ore consecutive, aggiungendo strati alternativi di minerale e di carbone. Poi si cessa dal soffiare: apresi la base del forno, rompendo una parte della sua parete, e se ne estrae la massa metallica, che si batte con martelli pesanti di legno, affinchè se ne esprimano quanto puossi le scorie. Questo prodotto è consegnato a ferrieri, i quali lo sottopongono all'affinamento per farne ferro in barre. Questo si pone in pezzetti entro crogiuoli di terra refrattaria insieme a grande quantità di pula di riso e legno sottilmente diviso: la carica di ciascun crogiuolo (1 libbra di ferro) è terminata da uno strato d'argilla inumidita, che si lascia quindi seccare al sole. I crogiuoli sono, dopo l'essiccamento, scaldati in un forno durante due o tre ore, allo spirare del qual tempo l'acciaio si giudica bello e formato, e si rinviene nei crogiuoli in forma di bottoni (*culots*): questo acciaio si preferisce al migliore acciaio fuso.

§ 1748. — **Saldatura dell'acciaio coll'acciaio e col ferro.** — L'acciaio scaldato al calore rosso alquanto intenso acquista la proprietà di saldarsi tanto coll'acciaio quanto col ferro. Perchè si raggiunga questo scopo è mestieri che si eviti il contatto dell'aria colle superficie metalliche che si vogliono fare aderire. Per lo più usasi in questa maniera di saldatura il borato di soda, che si spande sui due pezzi mentre insieme si scaldano nel fuoco di fucina, poi i due pezzi arroventati si battono insieme col martello sull'incudine (1). Al borace si

(1) Rammentiamo a questo proposito un procedimento di saldatura del ferro coll'acciaio che può tornare di molta utilità in parecchi casi, e che è stato proposto dal signor Verdié. Esso consiste nello scaldare un pezzo di ferro al calore bianco (*blanc soudant*), coprirlo di polvere di borace, e collocarlo in uno stampo

sostituì, come mezzo più economico ed egualmente efficace, la terr grassa non troppo silicea. Supponendo che vogliasi saldare un pez di ferro con un pezzo d'acciaio, prendesi questo, si scalda a calo rosso, poi vi si praticano dei piccoli intagli sulla superficie che de aderire al ferro; scaldasi d'altra parte il ferro, poi sovr'esso si por l'acciaio raffreddato alquanto (sotto il calore rosso), e con un colp di martello si fissa sul ferro; i due pezzi fatti aderenti si portano ne fuoco della fucina, e vi si scaldano; quando si raggiunse il calor rosso si comincia a spandervi sopra l'argilla, e si continua il risca damento fino al calore bianco; togliesi la massa metallica dal fuo e si porta sull'incudine, dove si batte a colpi frequenti, e di for crescente. Eguale procedimento si segue per la saldatura di du pezzi d'acciaio.

Per lo stesso oggetto, ed in sostituzione del borace puro, il signor Rust propose l'impiego del miscuglio seguente:

Borace	61,00
Sale ammoniaco	17,25
Ferrocianuro di potassio	16,75
Colofonia	5,00
	100,00

Si polverizzano insieme il sale ammoniaco e si fondono insieme in un vaso di porcellana o di ferro; svolgesi odore ammoniacale: si con tinua il riscaldamento in modo da tener la massa in ribollimento moderato, finchè l'odore d'ammoniaca sia quasi cessato: all'acqua che si evapora se ne sostituisce altra mano mano che la massa mostra secca. Si aggiungono allora il ferrocianuro di potassio e la colofonia ridotti in polvere, e si scalda ancora il miscuglio sen nuova addizione d'acqua, agitando sempre finchè si ottenga una massa pastosa, la quale si cola sopra una lastra di ferro in uno strato di 14 a 15 millim., e si fa in tal forma seccare a dolce calore, po si conserva in vaso chiuso.

in cui si versa tosto l'acciaio fuso, di cui esso deve riuscire interamente circon dato: si ha così un nucleo di ferro rivestito di una scorza di acciaio che vi si fo aderente a permanenza, malgrado la laminazione, ecc. — V. *Technologiste* 185 pag. 193.

Per saldare due pezzi d'acciaio si uniscono questi temporariamente coi mezzi ordinarii, inserendoli l'uno nell'altro, o legandoli con filo di ferro, ecc. Le superficie di contatto si avvivano dapprima con qualche colpo di lima. In tale stato i pezzi si portano nel fuoco, e vi si scaldano a calore rosso; poi traggonsi dal fuoco e s'ispergono, là dove deve farsi la saldatura, della materia summenzionata ridotta in polvere, la quale vi aderisce: si riportano i pezzi nel fuoco; poi, se è d'uopo, si aggiunge ancora della polvere menzionata, e scaldando nuovamente i pezzi s'ispergono di sabbia, e si scaldano a bollore (rosso-bianco nascente), quindi si battono sull'incudine a colpi moderati di martello. Se si salda ferro con acciaio, giova che il calore si diriga più specialmente su quello che su questo.

Un'altra mescolanza, utile al medesimo scopo, si compone di

Borace	100	chil.
Sale ammoniaco	32	»
Ferrocianuro di potassio	16	»
Colofonia	8	»

Queste materie si scaldano in un vaso di ferro con $^1/_2$ litro d'acqua ed un piccol bicchiere di spirito di vino finchè siano portate a secchezza.

Alla polvere descritta sostituì il sig. Rust la seguente miscela:

Acido borico	35,6
Sale marino	30,1
Ferrocianuro di potassio	26,7
Colofonia	7,6
	100,0

Per saldare l'acciaio con acciaio, lo stesso autore consiglia di mescolare:

Acido borico	41,5
Sale marino calcinato	35,0
Ferrocianuro di potassio	15,5
Carbonato di soda anidro	6,0
	100,0

Questa miscela parve più conveniente che la precedente, per la scemata proporzione del cianuro di potassio, il quale se troppo abbondi ha l'inconveniente di produrre sulle superficie da unirsi uno strato di un carburo di ferro troppo ricco di carbonio che impedisce la saldatura.

In tutte queste miscele scorgesi tal composizione per cui sotto l'azione del calore si formino borati fusibili, capaci di disciogliere ed esportare l'ossido di ferro che si fosse formato sulle superficie di contatto, e d'impedire che si formi ossido sulle superficie stesse durante il riscaldamento. Il signor Habich (1) prepara una polvere per saldatura col mescere:

Ferrocianuro di potassio deacquificato .	7	parti
Carbonato di soda secco in polvere . .	2	»
Borato di soda deacquificato (2) . . .	1	»

La dose del borato di soda si aumenta con vantaggio quando si saldano acciai che difficilmente si prestano a tale operazione.

§ **1749**. — **Acciaio damascato.** — Le lame delle sciabole e delle spade più pregiate, perchè congiungono ad una conveniente durezza le proprietà della tenacità e della elasticità, si fabbricano con quella materia che dicesi *acciaio damascato.* Le migliori lame di tal genere provengono dalle fabbriche di Damasco, onde il loro nome. Esse si riconoscono a ciò, che la loro superficie presenta vene ed ondulazioni intrecciate tra loro, talvolta con disegni bizzarri e capricciosi, non privi d'eleganza. Per fabbricarle si uniscono insieme e si saldano due o più verghe d'acciaio di diverso tenore in carbone, poi si conformano in una verga di sezione quadrilatera, la quale si torce sopra se stessa in forma di spirale: parecchie di queste verghe insieme riunite vengono poi fucinate in modo da abbozzarne una lama, la quale poi si compie coi metodi che l'arte insegna. Secondo il signor Greener (3) il miglior modo di temprare coteste lame consiste nel farle raffreddare battendole sull'incudine o col laminarle. Se dopo averne pulita la superficie le si lavano con una debole soluzione d'acido, appare

(1) V. la Nota alla Memoria del sig. Rust. *Technologiste*, t. XIX, pag. 10.

(2) Fino ad essere convertito in una massa spugnosa.

(3) *Technologiste* 1850, p. 114. Pare che gli Arabi non temprino le loro armi nell'acqua fredda, ma bensì col batterle durante il raffreddamento.

sovr'esse un disegno vario a seconda della diversa maniera colla quale le verghe adoperate si unirono, si contorsero, ed insieme si accozzarono. Egual procedimento si segue per la fabbricazione delle canne da fucile damascate. L'acido che si adopera per far comparire il disegno può essere l'acido nitrico o l'acido solforico debole: nell'uno e nell'altro caso, se l'azione è di breve durata, la superficie rimane ornata o macchiata di bianco e scuro: il ferro meno carburato prende una tinta chiara; per l'incontro riesce nera quella parte che corrisponde all'acciaio più carburato (1).

(1) Crediamo opportuno di riassumere in questa nota alcuni dati statistici riguardanti la fabbricazione del ferro in Piemonte, estraendoli da un opuscolo che venne pubblicato nel 1858 in occasione della pubblica Esposizione dei prodotti della industria nazionale tenutasi in quell'anno in Torino, e compilato dal signor comm. Despine, in allora ispettore delle miniere.

Le miniere di ferro, riconosciute dal Governo nella parte continentale del regno Sardo, erano in numero di quarantaquattro, delle quali ventitre in via di coltivazione. Nell'isola di Sardegna in numero di tre; queste non ancora in lavoro di escavazione utile.

L'estrazione totale del minerale rappresenta la quantità di 1,540,000 miriagr. media di sei anni (dal 1851 al 1856).

Le magone e ferriere erano rappresentate da

51 alti forni;

40 forni a riverbero e cubillot per fabbricazione di getti in seconda fusione;

200 fucine di affinamento, all'inglese, contesi, bergamasche, ecc.

44 ferriere catalane, e simili, per l'estrazione diretta del ferro dal minerale. (Oltre un numero di fuochi pel lavoro della tiratura del ferro, pel fabbricare chiodi, catene, strumenti d'agricoltura, ecc., e trafile).

La fabbricazione del ferro ha seguìto nel nostro paese, almeno nei principali stabilimenti, i miglioramenti che la scienza ha suggeriti, e che si resero necessarii perchè si potesse l'industria ferriera sostenere, malgrado la scemata quantità del combustibile, e la facilità dell'introduzione dei ferri stranieri. Alcune magone e ferriere cessarono dal lavoro, altre si riunirono e si concentrarono nei luoghi più favorevoli; così fu più facile alimentare un lavoro non interrotto e più proficuo. Al presente il numero degli alti forni in attività può tenersi da 10 a 12, quello delle ferriere da 25 a 30. I fuochi catalani, o simili, si limitano ad 8 o 10 ferriere stabilite sulle montagne della Liguria.

La quantità di ferro prodotto nello Stato Sardo annualmente, ascese nel 1856 a 110,000 quint. Ora essa discese a circa 60,000 quint., di cui da 30 a 35 mila quint.

§ **1750. — Ferro controssidato.** — In parecchi casi torna assai utile il proteggere il ferro conformato in oggetti diversi contro l'ossidazione. Pratica comune è quella di ricoprirlo d'una vernice fatta con olio seccativo (di lino o di noce), a cui si mesce alquanto minio, ovvero biacca ed una materia colorante. Così si proteggono dall'ossidazione i ferri che usansi nelle costruzioni.

In parecchie circostanze usansi con vantaggio a proteggere il ferro dalla ossidazione materie vetrose o smaltate, che, applicate sopra il ferro, si portano poi a fusione, così che esse aderiscano al metallo e vi formino uno strato che lo isoli dal contatto dell'aria. Gioverà accennare alle varie composizioni che per tale uso si consigliarono.

Il sig. Paris (1), per oggetti in lastra di ferro od in ferro fucinato, come vasi, tubi, ecc., comincia dall'avvivarne la superficie con un acido debole, poi li secca, e quindi li copre d'una soluzione di gomma arabica, applicandovela al pennello; così, resa agglutinante la loro superficie, v'isperge sopra un vetro ridotto in polvere, di cui la composizione risulta da

Flint-glass	parti	130
Carbonato di soda	»	20 $^1/_2$
Acido borico	»	12

Quest'ingredienti si fanno fondere insieme in un crogiuolo simile a quelli che si usano nelle vetraie; dopo fusione perfetta si tritura la massa ottenuta e si passa per un setaccio di seta. La polvere tenuissima si spande in istrato sottile ed uniforme sugli oggetti di ferro coperti di gomma, i quali poi si seccano a +140°, quindi si scaldano fortemente entro un forno a calore rosso di ciliegia, così che la materia vetrosa passi a fusione. Estratti gli oggetti si abbandonano a lento raffreddamento. Il vetro che in tal maniera si applica sul ferro può, quando si voglia, colorarsi con ossidi metallici. Lo strato di

sono prodotti da due sole officine, quella dei signori Tardy-Frerejean a Annecy, e quella del signor Mongenet a Pont St-Martin in valle d'Aosta.

La quantità di ferraccio che si lavora in getti per prima o seconda fusione ascende a circa 50,000 quint. A tale oggetto si adopera molto ferraccio inglese.

Le trafilerie di ferro, delle quali abbiamo parlato a § 1739, hanno quasi compiutamente sospeso il lavoro.

(1) *Technologiste* 1850, pag. 6.

materia vetrosa che così si applica sul ferro, riesce, secondo le osservazioni di Ebelmen, uniforme di spessezza, inalterabile dagli acidi e dall'acqua; non resiste all'azione degli alcali. La sua aderenza al ferro è notevole: esso non si fende, non si distacca anche per rapidi avvicendamenti di temperatura. Utensili da cucina preparati in tal maniera debbono considerarsi siccome salubri assai più che tutti i comunemente usati, di rame, di rame stagnato, ecc.

Al medesimo scopo e col medesimo vantaggio serve uno smalto che in Alemagna, specialmente in Silesia, si applica sul ferraccio conformato in cassole, vasi da cucina, pentole, ecc. Gli arredi e strumenti domestici di ferraccio smaltato (*fonte émaillée*) hanno acquistato grande favore da alcuni anni per la loro salubrità e durevolezza, e per l'aspetto loro imitante quello della porcellana. Per fabbricarli cominciasi dall'avvivare la superficie interna del vaso con lavatura d'acido solforico debole, poi si diluisce nell'acqua un primo smalto formato da 1 parte d'argilla purissima, una piccola proporzione di feldspato, e 4 parti di un vetro preparato fondendo insieme 5 parti di sabbia bianchissima silicea ed 8 parti di borace fuso. Questo smalto, in molle poltiglia, si fa seccare sulla superficie del vaso in modo che vi faccia uno strato uniforme, che si lascia asciugare alquanto, e su cui, ancora sensibilmente umido, si fa cadere in modo che vi aderisca, e col mezzo d'un setaccio, un altro smalto, esso pure in polvere, formato fondendo insieme 6 parti di silice, 3 di borace e 2 di soda. Gli oggetti preparati come dicemmo si cuociono in un forno a muffola, fino a fusione uniforme dello smalto (1).

A proteggere il ferro delle caldaie a vapore, tanto delle macchine fisse quanto delle locomotive, dall'azione dell'acido solforoso che si

(1) Vedi PELOUZE e FREMY, t. III, p. 531.

(Nota da aggiungersi alla pag. 772). — Per la saldatura del ferro coll'acciaio si consigliò pure l'impiego di un miscuglio di

10 parti di borace
1 parte di sale ammoniaco.

Questi ingredienti si fondono insieme in un crogiuolo di terra, poi si colano su d'una lastra di ferro, dove essi si solidificano in una massa vetrosa: questa si tritura in polvere sottilissima, a cui si mesce un peso eguale al suo di calce viva. Di questo miscuglio s'ispergono i pezzi di ferro o d'acciaio che voglionsi saldare scaldati a rosso. La polvere si fonde e cola sulla loro superficie. I pezzi così preparati si scaldano quindi a bollore moderato, poi si lavorano al martello, ecc.

sviluppa durante la combustione del coke o d'altro combustibile minerale, suggerì il sig. Soeder (1) la seguente preparazione. Comınciasi dal togliere dalla superficie del ferro l'ossido col fregarla con sabbia grossa quarzosa; la superficie, resa aspra in tal maniera, si lava con acqua, poi, asciugata, si spalma con una soluzione di vetro solubile (§ 446 e 495) preparato con vetro pesto e levigato. La soluzione deve segnare 30° B, e contenere per ogni litro 50 gr. di vetro. Questo primo strato si fa seccare a +100°.

Preparasi poi il miscuglio seguente:

Vetro solubile in soluzione, evaporata a consistenza di sciroppo, e calda a +90° . . .	1 litro
Quarzo in polvere	1,180 chil.
Battiture di ferro in polvere	0,050 »
Calce	0,006 »
Argilla	0,006 »

Questo miscuglio si applica, ancor caldo, in sottile strato sul ferro caldo esso pure, poi sulla superficie umida s'isperge col setaccio sabbia quarzosa fina quanto può aderirvi; si lascia il ferro così preparato asciugare all'aria, quindi si scalda al rosso nascente. Lo strato proteggitore riesce vetroso; il ferro sottoposto regge al calore rosso il più violento, e si copre di una specie di scoria che vi aderisce, e lo sottrae all'azione dell'acido solforoso.

§ **1751. — Ferro zincato o ferro galvanizzato.** — Già accennammo alla possibilità di coprire il ferro con uno strato di zinco che lo protegga dalla ossidazione. Il ferro per tal maniera lavorato prende il nome di *ferro zincato* o *ferro galvanizzato*.

Il procedimento più semplice per zincare il ferro consiste nell'avvivarlo, togliendone ogni traccia di ossido col mezzo d'una lavatura con acido solforico o cloridrico; immergerlo quindi in una soluzione di cloridrato d'ammoniaca, e quindi entro zinco fuso, ed estrarnelo tosto: uno strato di zinco si fa aderente al ferro; se qualche bavatura si mostra sulla sua superficie, la si toglie col mezzo d'una lima, ecc. Lo zinco vuol essere fuso non in crogiuolo di ferro, ma sì di terra refrattaria, giacchè il ferro sarebbe assai prontamente alterato. Fa d'uopo coprire lo zinco di alquanto sale am-

(1) *Technologiste* 1849, pag. 388.

moniaco che lo preservi dalla ossidazione. Quando trattasi di zincare oggetti di piccol volume ed in numero ragguardevole, pongonsi essi in un paniere di filo di ferro, e con questo s'immergono nel metallo fuso, coperto di uno strato di sale ammoniaco (1).

Per zincare il ferraccio il signor Sorel ne procura l'avvivamento col lavarlo con un liquido acido a cui siasi aggiunto alquanto di cloruro di stagno o di cloruro di rame. Secondo l'autore l'acido cloridrico, a cui siasi aggiunto un poco di un sale di rame, possiede in alto grado la proprietà di avvivare il ferraccio, disciogliendo l'ossido che lo ricopre. Il rame si precipita sul ferraccio. Dopo l'avvivamento si procede alla zincatura (2).

Il ferro zincato è al presente assai frequentemente impiegato nelle arti. I fili telegrafici, i chiodi, le catene, ecc., si coprono di zinco perchè resistano alle intemperie senza ossidarsi, e l'esperienza quotidiana prova come l'intento non fallisca.

A preservare dalla ossidazione il ferro usansi pure altri metalli e leghe metalliche, la cui applicazione si fa ora per via secca, ora per via umida sotto l'influenza di correnti galvaniche, siccome vedremo più sotto.

§ 1752. — **Saggio d'un minerale di ferro.** — Lo scopo di questo saggio è di determinare quanto di ferro si possa ricavare da un peso dato di minerale: lo si eseguisce per lo più per via secca, operando in modo da ottenere da una quantità esattamente pesata di minerale un bottone di ferraccio, che si pesa. Tuttochè non esattissimo, questo metodo analitico è utilissimo per la pratica, in quanto che per esso si viene a conoscere con grande approssimazione quanto di ferraccio si possa ricavare da un peso determinato di minerale, ed inoltre si può altresì dalla natura del bottone ottenuto conoscere quale sarà la natura del ferraccio che si conseguirà. Ordinariamente si fa precedere al saggio per via secca un esame analitico per via umida, pel quale potranno tenersi le norme seguenti.

(1) Il cloridrato d'ammoniaca ha quest'effetto: 1° che forma sullo zinco uno strato che il protegge meccanicamente dal contatto dell'aria; 2° che reagendo sull'ossido che si fosse formato sul metallo, lo scompone, con formazione di cloruro di zinco che si svapora, e con svolgimento d'ammoniaca. Egual reazione esercita il sale ammoniaco nell'avvivamento del ferro. Il cloruro di ferro volatile si disperde, lasciando a nudo il ferro deterso, e capace di unirsi allo zinco.

(2) *Technologiste*, t. X, p. 342.

Si possono distinguere i minerali di ferro in quattro categorie: 1° quelli che si compongono di sesquiossido idratato; 2° quelli che sono di sesquiossido anidro; 3° quelli che sono di ossido di ferro magnetico; 4° i minerali spatici.

1ª *Categoria. — Minerali di sesquiossido di ferro idratato:* contengono per lo più insieme al sesquiossido di ferro, silice, silicato d'allumina, carbonato di calce e magnesia, ossido di manganese, acqua d'idratazione.

a) Prendonsi 10 grammi di minerale, e si calcinano a calore rosso: la perdita in peso esprime cumulativamente l'acido carbonico e l'acqua.

b) Prendonsi altri 10 gr. di minerale, e si trattano con acido nitrico debolissimo: sciolgonsi con effervescenza i carbonati di calce e di magnesia: si raccoglie la parte insolubile su d'un filtro, si lava, poi calcinata si pesa. La perdita rappresenta la quantità complessiva dell'acqua e dell'acido carbonico, della calce e della magnesia. Conoscendosi dal saggio *a* quanto pesano l'acqua e l'acido carbonico, si avrà per sottrazione il peso della calce e della magnesia.

c) Si trattano 10 gr. di minerale polverizzato con acido cloridrico concentrato, che fassi bollire finchè il residuo sia scolorato: questo è di silice o silicato d'allumina o d'ambidue; il ferro ed il manganese si disciolgono: colla filtrazione si separa il residuo insolubile, che si lava sul filtro, si calcina e si pesa; sottraendo dal peso totale del minerale (10 gr.) i pesi dell'acqua e dell'acido carbonico, della calce e della magnesia, della silice e del silicato d'allumina, si ha per differenza il peso del sesquiossido di ferro, dal quale si argomenterà il peso del ferro metallico che se ne potrà ricavare, giacchè 100 di sesquiossido di ferro contengono 70 di ferro metallico (1).

Questa maniera di saggio non è applicabile ai minerali della 2ª, 3ª e 4ª categoria.

Il saggio per via secca si eseguisce nel modo seguente.

L'esperienza ha dimostrato, che un minerale di ferro trovasi nelle migliori condizioni per prestarsi ad una separazione compiuta del ferro convertito in ferraccio, dalla matrice convertita in scorie, quando questa si compone di $^2/_3$ di carbonato di calce ed $^1/_3$ d'argilla. Pren-

(1) Se il minerale è manganesifero, il peso del manganese resta computato con quello del sesquiossido di ferro.

desi pertanto un peso di 10 gr. di minerale, e vi si aggiunge tanto di carbonato di calce (creta o marmo bianco in polvere) e tanto di silicato d'allumina (caolino) che per tale addizione si venga ad avere nel miscuglio le indicate proporzioni di carbonato di calce e d'argilla. Il miscuglio, ridotto a polvere omogenea, s'introduce entro un crogiuolo brascato (fig. 527). Scegliesi per ciò un buon crogiuolo di terra refrattaria, e si riempie di polvere sottile e setacciata di carbone vegetale, inumidita con acqua; la polvere si comprime e si addensa con un pestello di legno. È d'uopo caricare il crogiuolo a riprese con strati di carbone successivi; per tal modo la *brasca* (che così dicesi la massa carbonosa di cui viene riempiuto il crogiuolo) prende maggior coesione (1). Quando il crogiuolo è pieno, se ne toglie con un coltello quel tanto di brasca che ne eccede gli orli, poi ancora con un coltello vi si scava nella brasca una cavità cilindrica *abc*, che si rende liscia e regolare introducendovi un'asta cilindrica di ferro. Nella succennata cavità s'introduce il miscuglio di minerale e fondente, e vi si comprime: lo spazio che resta vuoto si riempie di brasca che lo chiuda esattamente. Ponsi il coperchio sull'orlo del crogiuolo, e vi si luta con argilla. Per lo più quattro crogiuoli preparati nel modo descritto si pongono in un forno a vento, di cui la forma è rappresentata dalla figura 528: A, sono i crogiuoli che si appoggiano sopra sostegni di terra refrattaria, i quali sono collocati sulla graticola, formata di barre di ferro robuste, che a volontà possono rimuoversi, quando trattisi di sgombrare la graticola; P è il ceneraio munito di porta che serve a fornire aria che alimenti la combustione; BC è il cammino che s'innalza almeno a 9 o 10 metri sul livello del forno; *mn* è un coperchio, fatto con una terra refrattaria, munito d'armatura di ferro con cui possa rimuoversi durante il caricamento, e riporsi in sito durante il lavoro. Le proporzioni che dannosi per lo più ad un tale forno sono di 35 a 40 cent. di lato e 60 cent. di profondità; la sezione del cammino dev'essere almeno eguale alla metà della sezione del corpo

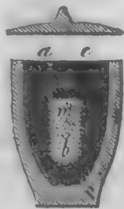


Fig. 527

(1) Quando, applicato uno strato di carbone, si voglia venire ad applicarne un secondo, è buona pratica lo scalfire e rigare il primo, perchè il secondo meglio vi si faccia aderente.

del forno. Un registro r serve a regolare la forza della corrente dell'aria. Il forno è costrutto con mattoni refrattarii. Collocati i crogiuoli, vi si circondano questi con un miscuglio di parti eguali di carbone di legno e di coke, a cui si dà fuoco; il calore vuol essere dolce sul principio (per seccare i crogiuoli), poi accrescersi gradatamente; esigesi un'ora ed un quarto per compiere il saggio: nell'ultimo quarto d'ora il calore vuol essere intensissimo. Tolgonsi i crogiuoli e si abbandonano al raffreddamento. Romponsi quindi i crogiuoli, e trovasi nel cavo della brasca un bottone di ferraccio, a cui aderisce una scoria. Si pesa il tutto, poi si stacca la scoria, e si pesa separatamente il bottone (1).

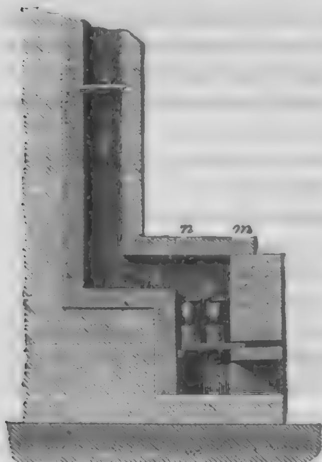


Fig. 528

Pei minerali della seconda categoria cominciasi dal saggio per via umida, trattandone 10 gr. con acido cloridrico, con che si discioglie il carbonato di calce ed il carbonato di magnesia che vi fosse compagno; il residuo insolubile rappresenta il sesquiossido di ferro; la differenza tra il peso del residuo insolubile calcinato, ed il peso primitivo del minerale esprime la quantità collettiva dell'acqua o dei carbonati. Prendesi allora una nuova dose di 10 gr. di minerale, e si mesce con $^1/_4$ incirca del suo peso di vetro bianco, con poco carbonato di calce, il cui effetto è d'impedire che una parte dell'ossido di

(1) Trituransi le scorie e si esaminano per vedere se in esse si contenessero granelli di ferraccio non riuniti al bottone principale. Questo rappresenta non ferro puro, ma ferraccio: il soprappiù del peso cagionato dalla presenza del carbonio in combinazione col ferro, compensa in certo modo la perdita inevitabile di qualche poco di ferro.

Al forno a vento si può sostituire un fuoco di fucina a cui dà l'aria l'azione di un mantice.

ferro passi nelle scorie. Si procede quindi alla fusione nel forno a vento nel crogiuolo brascato. Rotto il crogiuolo, si estrae il bottone, e si pesa insieme colla scoria, poi solo. L'aspetto delle scorie, ma specialmente il loro colore, fa conoscere se v'ebbe passaggio di ferro in esse, giacchè in tal caso vi si scorge manifesta una tinta verde. Se così fosse, dovrebbesi ripetere il saggio con addizione di maggior copia di carbonato di calce.

Egual maniera di procedere si conviene pei saggi d'ossido di ferro magnetico.

I minerali costituiti da ferro spatico, solubili compiutamente negli acidi, si prestano ad un'analisi per via umida: per ciò prendesi un peso di 1 gr. di minerale ridotto in polvere sottile, e si discioglie nell'acqua regia (acido cloridrico concentrato a cui siasi aggiunto alquanto acido nitrico). La dissoluzione essendo operata, si evapora a secco il liquido acido, poi si ripiglia con acqua acidulata d'acido cloridrico: il residuo che in questa non si scioglie è silice o silicato d'allumina, di cui si determina la proporzione. Il liquido ritiene sesquicloruro di ferro, protocloruro di manganese, e cloruro di calcio e di magnesio. Al liquido si aggiunge alquanta ammoniaca per saturarlo, poi succinato d'ammoniaca, il quale precipita il ferro in succinato di sesquiossido; questo si raccoglie su di un filtro, si secca, poi si calcina in crogiuolino aperto, coll'addizione, se è d'uopo, di qualche goccia d'acido nitrico puro per convertirlo in pretto sesquiossido, dal cui peso si deduce quello del ferro metallico.

Nel liquido filtrato rimangono il manganese, la calce e la magnesia. La quantità del manganese nei minerali di ferro spatico è per lo più notevole; per separarlo si aggiunge al liquido alquanta ammoniaca, quindi solfidrato d'ammoniaca. Il precipitato (solfuro di manganese) si raccoglie su di un filtro, e vi si lava con acqua, a cui siasi aggiunto alquanto solfidrato d'ammoniaca. Compiuta la lavatura, si toglie il filtro dall'imbuto e si pone in un vaso di vetro od in una cassola di porcellana, e vi si aggiunge acido cloridrico debole, con cui si scalda: il solfuro di manganese si discioglie, con svolgimento d'acido solfidrico. Separasi il liquido, si lava la carta del filtro, e la lavatura si unisce al liquido, poi in questo si versa carbonato di soda in eccedenza. Il manganese è tutto precipitato in carbonato, che si raccoglie su d'un filtro, si lava, si essica, si calcina all'aria in crogiuolo di porcellana aperto, e si pesa; con ciò il carbonato di manga-

nese si converte in ossido di manganese Mn^3O^4, dalla cui proporzione si argomenta della quantità di manganese che si conteneva nel minerale (1).

Restano nel liquido che si separò dal solfuro di manganese i cloruri di calcio e di magnesio. Fassi bollire il liquido con addizione di alquanto acido cloridrico che scomponga il solfidrato d'ammoniaca; al liquido si aggiunge ossalato d'ammoniaca che precipita la calce in ossalato. Nel liquido rimane il cloruro di magnesio, da cui si precipita la magnesia, vuoi con carbonato di soda (in carbonato), vuoi con fosfato ammonico sodico (in fosfato ammonico magnesico), ecc. (§ 1415).

§ **1753**. — Giova spesso il determinare la proporzione di solfo e di fosforo che si contiene in un minerale di ferro. Pel solfo parecchi metodi possono seguirsi, coi quali tuttavia sempre cercasi di convertirlo in acido solforico, e determinarne quindi la proporzione col mezzo di un sale di barita che lo precipiti in solfato di barita insolubile.

Come semplice e speditivo potrà adottarsi il procedimento seguente. Un peso determinato di minerale (maggiore o minore, secondo che si giudica più o meno ricco di solfo) si ridurrà in polvere sottile, e si mescerà intimamente con 3 volte il suo peso di carbonato di soda anidro e puro, e 3 volte eziandio di nitrato di potassa puro; porrassi il miscuglio entro un crogiuolo di porcellana, che si porterà su d'una lampada a spirito, dove lo si scalderà gradatamente fino a fusione. Terrassi il miscuglio in tale stato per qualche tempo, poi si abbandonerà il crogiuolo al raffreddamento: si discioglierà la massa salina con acqua tiepida; il liquido si filtrerà, poi lo si saturerà con precauzione con acido nitrico o con acido cloridrico puro; nel liquido acido si verserà cloruro di bario, il precipitato (che sarà di solfato di barita) si raccoglierà su di un filtro, e sovr'esso si laverà con acqua; il filtro si seccherà, poi si brucerà in un crogiuolo per determinare il peso del solfato di barita: 100 di questo sale rappresentano 13,75 di solfo.

Quanto al determinare la proporzione del fosforo potrassi seguire il metodo seguente: 2 gr. di minerale si tratteranno con acido cloridrico a cui siasi aggiunto alquanto acido nitrico. In caso che il mi-

(1) 100 d'ossido Mn^3O^4 equivalgono a 72,09 di Mn.

nerale non fosse solubile nell'acido, gioverà fonderlo dapprima con un carbonato alcalino, ad esempio di soda, poi disciogliere la massa salina con acqua, e saturarla con acido cloridrico ed alquanto acido nitrico. Il liquido fortemente acido sarà evaporato fino a siccità, così che l'acido eccedente venga discacciato; si ripiglierà il residuo secco con acqua leggermente acidulata d'acido cloridrico; il residuo insolubile sarà di silice. Il liquido filtrato si renderà alcalino con un eccesso d'ammoniaca, la quale precipiterà tutto il ferro (allo stato di sesquiossido), e con esso l'acido fosforico allo stato di fosfato di sesquiossido di ferro. Si raccoglierà il precipitato su di un filtro, e vi si laverà accuratamente, poi collocato l'imbuto sopra un nuovo recipiente vi si verserà sopra acido cloridrico debole, il quale discioglierà il precipitato. Il liquido ottenuto si porrà in un fiasco che possa chiudersi con un turacciolo smerigliato, poi vi si aggiungerà a poco a poco ammoniaca finchè il precipitato che essa produce cessi di ridisciogliersi. A questo segno, che non dev'essere oltrepassato, si versa nel fiasco una quantità di solfidrato d'ammoniaca sufficiente per precipitare interamente il ferro (in monosolfuro). Il fiasco, chiuso col suo turacciolo, si porrà in luogo moderatamente caldo, e si abbandonerà a sè per 24 ore. Allo spirare di questo tempo si filtrerà rapidamente il liquido in cui l'acido fosforico tutto si contiene allo stato di fosfato d'ammoniaca. A questo liquido si aggiungerà acido cloridrico in legger eccedenza, per cui si scomponga il solfidrato di ammoniaca superstite; poi il liquido stesso si farà bollire alquanto per discacciarne l'acido solfidrico. A questo punto lo si renderà alcalino con alquanta ammoniaca, e tosto vi si aggiungerà solfato di magnesia; formerassi immediatamente un precipitato di fosfato d'ammoniaca e di magnesia, insolubile, che si raccoglierà sopra di un filtro, e sovr'esso si laverà con acqua contenente alquanta ammoniaca. Il precipitato si seccherà col filtro, poi si calcinerà e si peserà (è pirofosfato di magnesia): 100 di esso rappresentano 27,66 di fosforo.

§ 1754. — Per determinare la quantità del ferro contenuto in un minerale puossi procedere per via umida nel modo seguente:

Si prende 1 gr. di minerale polverizzato, e si discioglie nell'acido cloridrico, a cui puossi, per rendere più facile la dissoluzione, aggiungere alquanto acido nitrico (1). La dissoluzione contiene sesqui-

(1) In caso che il minerale non si disciolga compiutamente, giova fonderlo con

cloruro di ferro: è d'uopo che questo si cangi interamente in protocloruro; perciò aggiungesi al medesimo un eccesso d'acido cloridrico, poi zinco puro in granaglia (1). Questo si discioglie con isvolgimento d'idrogeno; il liquido frattanto si scolora compiutamente. Questa operazione vuol essere fatta in un pallone non troppo grande, che tiensi imperfettamente chiuso con un turacciolo: scolorato il liquido, si continua la reazione fino a compiuta dissoluzione dello zinco.

Si prepara d'altra parte una soluzione di permanganato di potassa (§ 681), di cui si riconosce il titolo nel modo seguente: Si discioglie 1 gr. di ferro puro (una corda da cembalo) entro acido cloridrico puro; si riempie quindi di soluzione di permanganato di potassa una bomboletta graduata, analoga a quella che descrivemmo come impiegata nell'alcalimetria (§ 1304), divisa in 100 parti eguali e capace di 50 centimetri cubici. La soluzione di permanganato deve essere a tal grado di concentrazione che non se ne richieggano tutte le 100 divisioni della bomboletta per convertire in sesquicloruro il protocloruro rappresentante 1 grammo di ferro. Si versa pertanto della soluzione di permanganato entro la soluzione di ferro finchè si scorga tingersi il liquido in rosso permanente (2). A tal punto si cessa dall'aggiungere permanganato, e si tien conto del numero delle divisioni impiegate, le quali corrispondono esattamente ad 1 gr. di ferro convertito da proto in sesquicloruro. Riempiesi allora nuovamente la bomboletta colla medesima soluzione di permanganato di potassa, e si procede a fare il saggio del minerale, versandone a poco a poco nel pallone, in cui v'ha la soluzione di protocloruro di ferro ottenuta da 1 gr. di minerale: tiensi conto del numero delle divisioni di liquido (permanganato di potassa) che si richiedono per giungere a sensibile colorazione della dissoluzione, e da questo numero si deduce la quantità del ferro contenuto nel minerale. Suppongasi che ad 1 gr. di puro ferro corrispondano 70 divisioni della

carbonato di soda, quindi disciogliere la massa salina con acqua e saturarla con acido cloridrico.

(1) È mestieri riconoscere dapprima se lo zinco contiene ferro o no; nel primo caso esso non servirebbe.

(2) Finchè non v'ha eccedenza di permanganato di potassa il liquido si tinge solo in giallo pel sesquicloruro; la tinta rossa del permanganato di potassa è facile a distinguersi tosto che si produce.

bomboletta, e che nel saggio del minerale non si siano impiegate che 30 divisioni, si dedurrà la quantità del ferro contenuto in questo colla seguente proporzione:

$$70 \text{ div.} : 1 \text{ gr. di ferro} :: 30 \text{ div.} : x \text{ gr. di ferro},$$

$$\text{e si avrà } x = \frac{30}{70} = 42{,}86\ \%.$$

§ **1755**. — **Analisi di un ferraccio o di un acciaio.** — *Determinazione del carbonio.* — Se trattasi di ferraccio bigio, lo si ridurrà in polvere sottile colla lima, poi si triturerà ancora per qualche tempo con sabbia silicea in un mortaio d'agata. La sabbia dev'essese stata dapprima mescolata con alquanto ossido di rame, e con esso calcinata, affinchè siansi distrutte le materie organiche che per avventura potevano imbrattarla. La polvere impalpabile si mesce con 6 od 8 volte il suo peso di cromato di piombo fuso. Prendesi poi un tubo di vetro refrattario della lunghezza di 60 a 70 centimetri, e del diametro di 10 millimetri incirca, che chiudesi ad uno degli estremi, nel quale si comincia dal porre alquanto clorato di potassa fuso e puro, poi il miscuglio di ferraccio, sabbia e cromato di piombo. Al tubo descritto si annettono apparecchi convenientemente disposti per raccogliere esattamente e pesare l'acido carbonico: l'operazione viene condotta come usasi nell'analisi dei corpi organici siccome diremo a suo tempo (vol. IV). Eguale procedimento servirà per l'acciaio, il quale quando fosse di tal durezza da resistere alla lima, dovrebbe essere ridotto in polvere col trituramento; a ciò serve meglio d'ogni altro strumento quello che è rappresentato dalla fig. 529: *abcd* è una specie di cassola d'acciaio che riceve a fregamento giusto il cilindro vuoto *efgh*, in cui puossi introdurre il cilindro pieno P, che fa l'ufficio di pestello, terminato superiormente da una testa. La cassola ed il pestello sono di acciaio fuso, omogeneo, e di tempra dura. Per triturare l'acciaio lo s'introduce in pezzi nel cilindro cavo collocato sulla cassola *abcd*, la quale si pone su d'una incudine piana: s'introduce quindi il pestello P che si spinge fin sull'acciaio, poi si batte sovr'esso con un martello. La materia frantumata si estrae e si passa ad un setaccio fino:

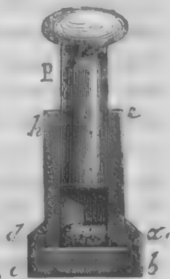


Fig. 529

ciò che v'ha ancora di grosso si tritura nuovamente; e così si prosegue finchè tutto l'acciaio siasi ridotto in polviscolo. Questo stesso procedere serve pei ferracci duri, i quali insieme sono fragili.

Più facile, tuttochè alquanto più lenta, riesce la determinazione del carbonio col metodo seguente. In una cassola di porcellana si scalda a fusione da 20 a 30 gr. di cloruro d'argento; sovra la materia fusa e solidificata per raffreddamento si pone un peso di 5 gr. di ferraccio o di acciaio; poi si aggiunge acqua leggermente acidulata d'acido cloridrico. Reagiscono il cloruro d'argento ed il ferro senza sensibile svolgimento d'idrogeno: l'argento viene ridotto, il ferro passa a protocloruro che si discioglie, il carbonio rimane libero; esso rappresenta la totalità del carbonio che si conteneva nel ferraccio, vuoi allo stato di grafite, vuoi in combinazione col ferro. Insieme al carbonio trovasi pure l'acido silicico. Raccogliesi la materia che ha forma di una massa spugnosa, e si fa bollire con acido cloridrico che ne esporti quanto essa può ancora contenere di ferro, poi ciò che non si disciolse si raccoglie e si lava su di un filtro, quindi si secca fortemente e si pesa. La materia stessa si calcina ora fortemente in una cassola di platino, per tal maniera si brucia il carbonio, resta come residuo l'acido silicico, che si pesa: la differenza dà la proporzione del carbonio.

§ **1756**. — Il saggio analitico descritto fornisce l'indicazione della quantità totale di carbonio contenuto nel ferraccio. Quando vogliasi conoscere quanto di carbonio trovisi combinato col ferro, e quanto allo stato di grafite, gioverà procedere ad un secondo esperimento: prenderassi pertanto un peso determinato di ferraccio, e si farà reagire con acido cloridrico fino a dissoluzione di tutto il ferro. Svolgesi in questa reazione gas idrogeno che ha odore ingrato, siccome quello che è accompagnato da composti idrocarbonati, i quali rappresentano tutto il carbonio che era combinato al ferro. Il residuo è costituito da acido silicico e dal carbonio che non era combinato (grafite). Il residuo insolubile si raccoglie su d'un filtro, e vi si lava con alquanto etere, che ne esporta le materie idrocarbonate oleose aderenti. Il residuo si secca e si pesa, poi si calcina a compiuta distruzione della grafite, e si pesa nuovamente; la diminuzione di peso rappresenta il carbonio. Sottraendo ora il peso del carbonio non combinato dal peso del carbonio totale, trovato nella precedente sperienza, si ha per differenza la proporzione del carbonio combinato.

§ 1757. — *Determinazione del silicio.* — Questa si eseguisce disciogliendo una porzione di ferraccio nell'acido cloridrico, evaporando a secco il liquido, per rendere insolubile la silice che si disciolse nell'acido: si ripiglia la massa con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico, e si raccoglie su di un filtro il residuo insolubile (silice mista a carbonio); il residuo si calcina fino ad eliminazione del carbonio; quanto resta è silice, di cui si determina il peso; dal quale si deduce quello del silicio: 100 di silice rappresentano 48,04 di silicio (1).

§ 1758. — *Determinazione del solfo.* — Si disciolgono nell'acqua regia 5 gr. di ferraccio. È d'uopo che l'acqua regia sia grandemente ossidante, e perciò si compone di 4 parti d'acido nitrico ed 1 d'acido cloridrico; il ferraccio si getta a frammenti ed a poco a poco nell'acqua regia. Il liquido si evapora a consistenza di sciroppo poco denso, poi gli si aggiunge 4 volte il suo peso d'un misto di carbonato di potassa e carbonato di soda puri, e con esso si scalda in crogiuolo di platino. La massa fusa è quindi scaldata con acqua: la soluzione si filtra, poi si satura con acido cloridrico, e si evapora a secco. Si ripiglia la massa calcinata con acqua acidulata d'acido acetico; il residuo (silice) si separa: in esso si versa soluzione di cloruro di bario; il precipitato di solfato di barita è raccolto, calcinato e pesato; dal suo peso si deduce quello del solfo (2).

§ 1759. — *Determinazione del manganese.* — Per determinare il manganese in un ferraccio si può disciogliere questo nell'acqua regia, evaporare la soluzione a secco per rendere insolubile la silice, e ridisciogliere la massa con acqua acidulata di acido cloridrico. Ottiensi così una soluzione, in cui puossi determinare dapprima il ferro precipitandolo con succinato d'ammoniaca, e procedendo come già fu detto; poi precipitando il manganese con solfidrato d'ammoniaca, e compiendo la determinazione come dicemmo a § 1752.

(1) I signori Calvert e Johnson trattano un peso determinato (5 gr.) di ferraccio con acqua regia contenente eccesso d'acido nitrico; evaporano quindi il liquido (ed insieme la materia non disciolta) fino a secco; poi fondono il residuo fisso con tre volte il suo peso d'un misto di carbonato di potassa e carbonato di soda in un crogiuolo di platino: ridisciolgono la massa salina, saturano il liquido con acido cloridrico, ed evaporano ancora a siccità, scaldando il residuo a +200°; ripigliando quindi la massa con acqua acidulata d'acido cloridrico, ottengono come materia insolubile la silice, cui calcinano e pesano. (*Technologiste* 1858, p. 177).

(2) Per determinare il fosforo si procederà come al § 1753.

§ **1760**. — *Determinazione dell'azoto.* — Poichè dicemmo della importanza che pare debba attribuirsi all'azoto nella produzione dell'acciaio (§ 1746) e della presenza di questo elemento nei ferracci (§ 1711), così diremo determinarsi la proporzione del medesimo col metodo stesso con cui si procede quando trattasi di analisi di corpi organici azotati, facendo cioè reagire il ferraccio o l'acciaio in polvere, in un tubo di vetro, con calce sodata, coll'uddizione di una materia idrogenata non contenente azoto (zucchero ad esempio); così l'azoto della sostanza che si esamina si converte in ammoniaca, che si conduce a saturare acido cloridrico in apparecchio annesso al tubo, ed in cui si determina la proporzione dell'ammoniaca còn procedimenti opportuni (vedi vol. IV).

Solfuri di ferro.

§ **1761**. — Dicemmo già dei varii composti che il ferro forma combinandosi col solfo ai §§ 740 e seg., nè è nostro intendimento di ritoccare questo argomento. Dobbiamo tuttavia destinare alcuni paragrafi alla descrizione dei procedimenti coi quali si trae partito del bisolfuro di ferro naturale o pirite di ferro per la fabbricazione di prodotti chimici.

Già dicemmo che il bisolfuro di ferro, sotto l'influenza combinata dell'aria e dell'acqua, si ossida spontaneamente e si converte in solfato di protossido di ferro. Le piriti di ferro ammucchiate in luogo umido ben sovente si ossidano con tale elevazione di temperatura che spontaneamente si accendono. I combustibili fossili (ligniti, litantraci) molto piritosi esposti all'aria si sfioriscono e cadono in polvere; questa, lisciviata, fornisce solfato di protossido di ferro. Più pronta a tale mutazione si mostra quella pirite che dicesi *sperkise* o ferro solforato bianco. Meno facile a convertirsi in solfato di ferro è la *marcassite* (§ 742), tuttochè avente la medesima composizione della precedente. Ambedue tuttavia molto facilmente si ossidano quando siano assoggettate a leggera torrefazione.

Quando incontransi piriti disseminate in abbondanza in combustibili fossili, e se ne fanno mucchi e vi si pone il fuoco, il combustibile ardendo comunica l'accensione alla pirite, la quale lentamente arde,

e perde una parte del solfo; resa così meno solforata, essa si trova disposta a convertirsi in solfato di protossido di ferro: questa mutazione avviene lentamente quando i mucchi torrefatti si abbandonano a sè: alcuni mesi di esposizione all'aria bastano perchè si possa colla lisciviazione estrarne solfato di ferro. La soluzione concentrata entro caldaie di ferro, quindi opportunamente raffreddata, fornisce cristalli di solfato di protossido di ferro.

Se insieme alle piriti trovansi schisti argillosi, formasi insieme al solfato di protossido di ferro eziandio solfato d'allumina (§ 1458); in tal caso il liquido da cui si separò il solfato di ferro fornisce allume quando si tratti convenientemente con addizione di solfato d'ammoniaca o di solfato di potassa.

§ **1762**. — Diverso dal modo di procedere precedentemente descritto è quello che altra volta (nel 1793) propose il signor Dartigues per l'estrazione del solfo dalle piriti. A tal uopo egli servivasi di cilindri o storte di considerevole spessezza, fatte con argilla ottima refrattaria, in numero di 12, e disposte in due ordini in un forno, in cui esse si scaldavano a calore rosso: il solfo che si estricava si raccoglieva per distillazione, e col mezzo di larghi tubi entro acqua in cui si solidificava. I cilindri facevansi comunicare con canali costrutti con tavole di legno, nei quali avveniva la condensazione. Un tal modo di procedere fornisce solfo a troppo caro prezzo, a meno che si possa disporre di un combustibile a pochissimo costo. Le piriti cedono per tal maniera da 13 a 14 % del loro peso di solfo; esse si convertono in sesquisolfuro (Fe^2S^3), il quale, se venga esposto all'azione combinata dell'aria e dell'acqua, fornirà solfato di ferro.

Ad evitare la spesa del combustibile, che non sarebbe compensata dal prodotto in solfo che si ricava, procedesi in parecchie officine per altra via, facendo cioè servire una parte del solfo delle piriti a modo di combustibile. Usansi a tal uopo fornaci costrutte con pietre silicee, aventi quasi la forma di forni a calce, a lavoro continuo. La fig. 530, ne dà un'idea bastantemente precisa. La forma di questi forni è ovale, la loro bocca è alquanto più stretta che non è il ventre A: una porta P è praticata alla loro parte inferiore, essa serve al caricamento; questo si fa introducendo sul fondo del forno un numero sufficiente di fasci di legno, sui quali si carica la pirite rotta in grossi pezzi, avendo l'avvertenza di collocare nel mezzo quelli di maggior mole, e contro le pareti i minuti. Compiuta la carica, il che si fa per

la bocca accumulandovi in un mucchio emisferico la pirite frantumata e battendovela leggermente, chiudesi l'apertura della porta con un

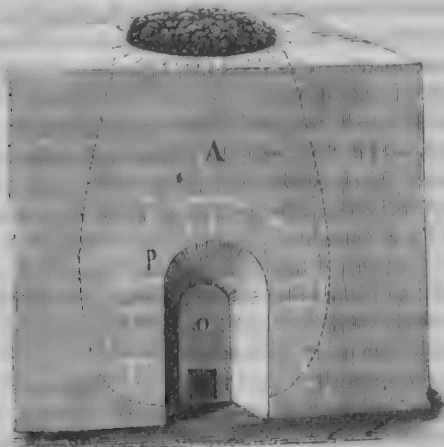


Fig. 530

muricciuolo O, nella cui parte inferiore si lascia un vano d'alcuni decimetri di lato, quindi si accende il legno; la combustione determina ben presto il riscaldamento della pirite, la quale fornisce tosto una parte del suo solfo che arde, e comunica la combustione a tutta la carica. Quando alla bocca del forno cominciano ad apparire fiammelle azzurre di vapore di solfo che si accende, si chiude ancora con un muricciuolo l'apertura al basso della porta, non lasciandovi più che un foro circolare di alcuni centimetri di diametro. Questa disposizione ha per iscopo di moderare l'intensità della combustione, la quale per tal modo non si fa che parziale, per quel tanto di solfo che le piriti possono cedere per modico riscaldamento. Nè tutto il solfo che in tal modo si elimina viene a bruciarsi, ma una parte sensibile si svapora e va ad addensarsi sulla superficie libera della carica. Inoltre negli anfratti, che durante la torrefazione si formano spontaneamente nella carica, e nelle fessure che si aprono pel riscaldamento nelle pareti del forno, si raccoglie per vero procedimento di distillazione una certa proporzione di solfo in masse stalattiformi. La tor-

refazione dura alcuni mesi, giacchè la quantità di pirite che si pone in ciascun forno è di parecchie migliaia di chilogrammi: essa è accompagnata da svolgimento d'acido solforoso, che sarebbe di danno alla vegetazione delle campagne circostanti, se per tale lavoro non si scegliessero i mesi dell'inverno. Terminata la torrefazione si abbatte il muro di chiusura della porta e si procede allo scaricamento; nella quale operazione raccogliesi il solfo che si sublimò, come fu detto. Le piriti torrefatte (costituite da un miscuglio di sesquisolfuro di ferro, sesquiossido di ferro o di alquanta pirite non isconiposta), si pongono entro tini aperti e si bagnano con acqua, quindi si abbandonano a sè, con che esse si sfioriscono, e si caricano di solfato di protossido di ferro, che poi si estrae per lisciviazione: le soluzioni si evaporano entro caldaie di ferro e di piombo. Ella è cosa evidente che se una parte del solfo arde durante la torrefazione nella capacità del forno mercè l'aria che vi penetra, una parte tuttavia ridotta in vapori solo si accende e si disperde in acido solforoso quando giunge al sommo della carica dei forni descritti e viene a contatto dell'aria. Questo solfo può raccogliersi purchè si munisca, siccome fecesi in alcune officine, la bocca del forno di una specie di cupola chiusa, comunicante tuttavia con un lungo canale per cui debbano scorrere i prodotti della torrefazione, e che li guidi quindi in una camera di condensazione (1). Il solfo si condensa, si raccoglie sotto forma di fiori di solfo: esso è acidissimo perchè imbevuto d'acido solforoso e solforico. Esso può tuttavia purificarsi colle lavature. È da notarsi che le piriti di ferro sono, nel maggior numero dei casi, arsenifere; onde è che il solfo che se ne ricava suole contenere più o meno solfuro di arsenico.

§ 1763. — Un procedimento analogo al descritto seguivasi, ora fanno alcuni anni, a Fahlun in Isvezia. La torrefazione praticavasi entro fosse rettangolari lunghe assai, strette e poco alte; nel fondo a ciascuna ponevasi legno per accendere le piriti, e sopra il legno disponevansi le piriti in grosse masse formandovi un mucchio lungo quanto la fossa, poi questa riempivasi di grossi frantumi, formandovi un culmine che si copriva con minuto, che si batteva perchè riuscisse meno permeabile. Le fosse stabilite su d'un piano inclinato stavano

(1) Così praticarono i signori fratelli Sclopis, fabbricanti di prodotti chimici, nella loro officina di Brosso presso Ivrea.

aperte al loro estremo più basso: per l'estremo più elevato continuavansi in lunghi canali, i quali andavano convergenti a sboccare in una camera di condensazione. Acceso il legno, stabilivasi un tirante d'aria pel canale che restava pervio lungo la fossa, poi, accesa la pirite, svolgevasi acido solforoso e con esso vapori di solfo, i quali seguendo la direzione della fossa percorrevano il canale annesso, e vi si condensavano, giungendo anche in notevole proporzione nella camera. Il prodotto in solfo ascendeva a 5 % del peso della pirite.

§ **1764**. — Dalle piriti torrefatte, poi convertite in solfato di ferro e lisciviate, si raccoglie un residuo insolubile, il quale è costituito da solfuro di ferro non iscomposto, da sesquiossido di ferro e da solfato di sesquiossido di ferro basico. Se ne può ricavare il sesquiossido di ferro misto col solfato basico col mezzo della levigazione: questo prodotto, calcinato in crogiuoli a temperatura elevata che scomponga il solfato basico, si converte in sesquiossido anidro o *colcotar*, di colore rossobruno, di cui puossi far uso come di materia colorante, o per pulire i metalli (nel qual caso vuol essere ancora sottoposto a levigazione). Il residuo, che è più grossolano, usasi da taluno come materia acconcia a modificare il modo di far presa delle calci, ed a dar loro la proprietà d'indurirsi nei luoghi umidi; essa, in una parola, si adopera a modo della pozzolana (§ 1416).

Una maniera di procedere identica alla descritta servirebbe al trattamento delle piriti di ferro contenenti piriti ramose anche in piccola quantità. Il liquido di lisciviazione conterrebbe solfato di rame misto a solfato di ferro; sarebbe in tal caso cosa opportuna il far reagire il liscivio con ferro metallico (ferraglia), che ne precipiterebbe il rame disciogliendosi a sua volta; il rame di cementazione così ottenuto non avrebbe mestieri che d'essere raffinato (Vedi più sotto, pag. 797 nota).

§ **1765**. — L'operazione del sottoporre le piriti alla torrefazione in apparecchi acconci a raccogliere solfo, eseguivasi specialmente collo scopo di procacciare questo corpo da bruciarsi nei forni annessi alle camere di piombo che servono alla fabbricazione dell'acido solforico: essa praticavasi specialmente coll'intendimento di sottrarsi alla necessità di far uso del solfo della Sicilia, e sostituire a questo il solfo indigeno. Un tale intento più compiutamente si raggiunge al presente, bruciando direttamente le piriti nei forni delle officine ad acido solforico, e conducendo l'acido solforoso nelle camere di

piombo. Per questo oggetto si può adoperare un forno di forma identica a quella dei forni comuni che si annettono alle camere di piombo per bruciarvi il solfo; con questa differenza tuttavia che il suolo del forno si costruisce con lastre di ferraccio, sotto le quali si fa fuoco per portarle a rosso; sovra queste si pone la pirite lavata e polverizzata, e se ne fa uno strato alto da 5 a 6 centimetri, da cui ben presto si svolgono vapori di solfo, che per una conveniente quantità d'aria bruciano in acido solforoso. Di quando in quando smuovesi lo strato delle piriti, per rinnovare le superficie, e così si continua finchè non rimanendo che poca pirite non bruciata, giova rinnovare la carica: la pirite già torrefatta si fa cadere in una cavità sotto il forno, dove essa continua ad ardere, e fornisce ancora alquanto acido solforoso. Questo modo d'impiegare le piriti, se da un lato ha il vantaggio di permettere d'impiegare con modificazione di poco rilievo gli antichi forni destinati a bruciar solfo, ha l'inconveniente di esigere il consumo d'una certa quantità di combustibile, che a ciò solo s'impiega che si tenga scaldata a rosso la lastra su cui collocasi la pirite.

Più conveniente pertanto è da reputarsi l'impiego di forni nei quali le piriti ardano senza che sia mestieri far uso di combustibile, ed in virtù del calore stesso che esse svolgono per la combustione del solfo che esse forniscono. Parecchie fogge di forni s'impiegano per tale oggetto; noi ne descriveremo due che vedemmo in uso in alcune officine di Francia e d'Inghilterra.

La figura 531 rappresenta lo spaccato di uno dei forni dei quali si ragiona: scorgesi che la sua cavità, formata da robuste pareti sormontate da un vôlto, è divisa in due compartimenti FF da un muro mediano, su cui si collocano cassole contenenti un misto di nitrato di soda e d'acido solforico, da cui svolgesi vapore d'acido nitrico; lateralmente trovansi due graticole *gg* di robuste barre di ferro, sulle quali si pone la pirite a bruciarsi. Un'apertura O comunica con un lungo e largo tubo di ferraccio T per cui passano l'acido solforoso, i vapori nitrosi ed insieme l'aria necessaria alla produzione dell'acido solforico: due porte P*q* sono praticate in ciascuno dei fianchi del forno, una a livello della graticola, l'altra al basso in corrispondenza del ceneraio; la prima serve a caricare le piriti sulla graticola, la seconda a somministrare l'aria necessaria alla combustione delle piriti, ed insieme alla generazione dell'acido solforico. Per porre in azione il

forno cominciasi dallo scaldarlo con un fuoco di legno, poi sul legno stesso si caricano le piriti, le quali sono rotte in pezzi della gros-

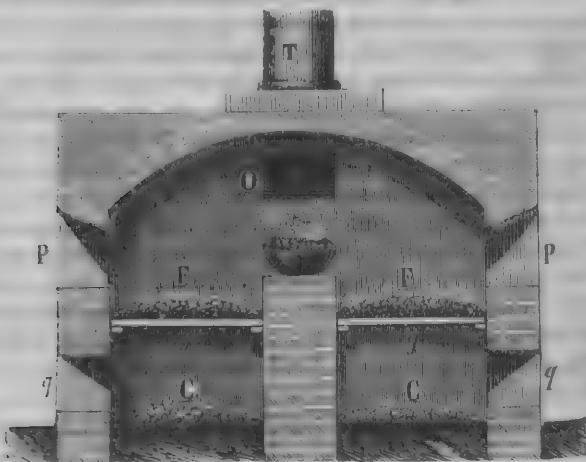


Fig. 531

sezza del pugno. Queste si accendono ed ardono di per sè senza che più sia necessario aggiungere combustibile: tiensi frattanto moderatamente aperta la porta q del ceneraio perchè si fornisca l'aria necessaria. Quando le piriti si mostrano già impoverite di solfo e lente al bruciare, fansi esse cadere attraverso alla graticola, o per un vano praticato in essa, sicchè esse passino nel ceneraio CC dove si continua ancora per alcun tempo la loro combustione, e tosto si rinnova la carica sulla graticola. Le piriti bruciate si estraggono dal ceneraio e si destinano alla fabbricazione del solfato di ferro (1). Perciò s'inumidiscono con acqua, e si abbandonano a sè in contatto dell'aria, per lisciviarle a tempo opportuno.

Un'altra disposizione, frequentemente data ai forni a pirite delle officine d'acido solforico, è rappresentata dalla figura 532. La cavità

(1) Ciò fassi soltanto nelle officine le quali hanno opportunità di smercio del solfato di ferro: nella maggior parte delle officine da me visitate in Francia ed Inghilterra, le piriti torrefatte si gettano siccome inutili.

del forno è formata di due compartimenti: il superiore A ha la forma d'una tramoggia, ed è separato dall'inferiore B (ceneraio) per una gra-



Fig. 532

ticola di ferro G fatta di spranghe mobili: un'apertura superiore, praticata nel vòlto del forno, sta chiusa durante la combustione delle piriti da un coperchio *m*, che solo si toglie quando si rinnova la carica. Il compartimento superiore è pur esso munito di porta *p*, che tiensi chiusa durante la combustione, ma che serve a smuovere le piriti accumulate sulla graticola e facilitarne la combustione. Una apertura O comunica con un canale P che va ad unirsi ad un largo tubo di ferraccio, il quale porta l'acido solforoso nelle camere di piombo. Per accendere cosiffatti forni si procede in egual maniera che coi precedentemente descritti. Durante la combustione tiensi semiaperta la porta *q* del ceneraio; quando la carica è quasi torrefatta chiudesi la detta porta, poi togliesi il coperchio che chiude il forno superiormente, e vi si getta nuova pirite, dopo aver fatta discendere sotto la graticola buona parte della pirite già impoverita di solfo, che poi continua ancora ad ardere per qualche tempo nel ceneraio.

Per lo più parecchi di questi forni sono disposti in due ordini paralleli in un massiccio rettangolare, che perciò ne comprende 6 od

8 o 10, talvolta anche maggior numero, tutti sboccanti in un medesimo canale, che comunica colle camere di piombo. Il numero e le dimensioni dei forni debbono proporzionarsi all'ampiezza delle camere. Questa disposizione di forni suppone che pongasi l'acido nitrico in una delle camere ad acido solforico in un sistema di cassole, ecc., siccome fu detto a § 222. Si può tenere come dato pratico che 100 di pirite pura forniscono 80 d'acido solforico monoidratato: dal che si argomenta che una metà soltanto del solfo della pirite si brucia in acido solforoso (1).

Nelle officine ad acido solforico è impossibile l'evitare che una parte delle piriti non si frantumi cosiffattamente che più non possa caricarsi sulla graticola. Per trarre partito di questa pirite minuta è d'uopo ridurla in polvere grossolana, poi impastarla con argilla, tanto solo che basti a fare un miscuglio pastoso che abbia alquanta plasticità: di tal miscuglio si formano colla mano sfere di alcuni centimetri (5 a 7 incirca) di diametro, che pongonsi a seccare lentamente sui forni stessi nei quali arde la pirite; tali sfere bene asciutte, gettate nei forni insieme a piriti in pezzi, ardono benissimo.

§ **1766.** — Dicemmo essere per lo più le piriti più o meno arsenicali; questa circostanza fa sì che l'acido solforoso riesca per lo più inquinato da acido arsenioso. Di qui la necessità di unire al forno un largo canale di ferraccio, avente talvolta la lunghezza di 20 e più metri, in cui l'acido solforoso si raffreddi, e deponga l'acido arsenioso. Malgrado questa precauzione l'acido solforico riesce sempre arsenifero. Tale prodotto può usarsi in parecchie industrie; giova tuttavia meglio purificarlo, siccome consigliò il signor Dupasquier, aggiungendovi, all'uscire dalle camere, alquanto solfuro di bario, da cui l'arsenico si precipita in solfuro (2).

(1) La composizione della pirite, considerata come pura, è rappresentata da FeS^2, ossia

Ferro	1 eq.	=350
Solfo	2 eq.	=400
		750

Se i 2 eq. di solfo si convertissero in acido solforico monoidratato si dovrebbe ottenere $2(SO^3,HO)=1225$ del detto acido solforico, ossia 163 per 100 di pirite: in pratica non se ne ottiene che 80, ossia alquanto meno di quanto rappresenterebbe la metà del solfo contenuto nelle piriti.

(2) L'impiego delle piriti nella fabbricazione dell'acido solforico è pratica oramai

§ 1767. — Come dicemmo al § 1692, il solfuro di zinco può esso pure impiegarsi nella fabbricazione dell'acido solforico; è vero tuttavia che questo solfuro (blenda) meno bene si torrefà, e meno facilmente cede solfo che il solfuro di ferro.

La pirite ramosa può pure a tal uso destinarsi (1).

generale in tutti i paesi nei quali le piriti possono aversi o sul luogo stesso delle officine, o per via di trasporti marittimi economici. Tutte le officine a soda di Marsiglia fabbricano acido solforico colle piriti di Aix in Provenza. Le officine d'Inghilterra, d'Irlanda, di Scozia non usano più che le piriti per la produzione dell'acido solforico destinato alle arti. In una sola officina di Manchester vidi ancora impiegarsi solfo della Sicilia, per evitare la presenza dell'arsenico nell'acido. Nel nostro paese i principali fabbricanti di prodotti chimici, i signori fratelli Sclopis, introdussero nella loro officina, ora non è gran tempo, la pratica accennata, e bruciano nel loro forno le piriti di ferro ch'essi estraggono dalle loro miniere di Brosso presso Ivrea.

(1) Gioverà qui in poche parole descrivere ciò che si pratica nell'officina dei signori Perret a Chessy presso Lione. La miniera che colà si escava fornì in un tempo un'abbondevole quantità di carbonato di rame (azzurrite): nell'estrazione e nella cernita di questo minerale si scartava, siccome inutile, una massa composta di solfuro di ferro, solfuro di zinco, e poco solfuro di rame. Cessò la vena dell'azzurrite, ed i proprietarii vendettero la miniera. Gli acquisitori, i signori Perret, pensarono a trarre partito del minerale piritoso. Stabilirono pertanto un'officina per fabbricare l'acido solforico, e vi disposero i forni per ardervi le piriti; i forni, che vedemmo in quell'officina nel 1851, hanno la forma presso a poco di quelli che sono rappresentati dalla figura 532. Il residuo, imperfettamente torrefatto, si ammucchia in una specie di collina artificiale, collocata su d'un terreno battuto ed impermeabile: tutto all'ingiro del mucchio v'ha un rigagnolo; i solfuri torrefatti ossidansi all'aria; la pioggia li bagna: a poco a poco vi si genera solfato di ferro, di rame, di zinco, che l'acqua piovana discioglie. L'acqua carica degli accennati sali si conduce, per mezzo del rigagnolo, in una serie di casse o vasche comunicanti tra loro, e piene di ferraglia: le vasche sono costrutte in modo che la soluzione le percorra la prima dall'alto in basso, la seconda dal basso in alto, ecc. In contatto del ferro il solfato di rame si scompone; si discioglie il ferro; il rame si precipita (rame di cementazione), e rappresenta annualmente un vistoso capitale. La soluzione superstite contiene solfato di ferro e solfato di zinco; essa si abbandona in una vasca all'aria; se ne precipita solfato basico di sesquiossido di ferro: il liquido tiene in soluzione solfato di sesquiossido di ferro; esso si riconduce sul mucchio contenente i solfuri, ed accelera la formazione di nuovi solfati, ecc., che si conducono a reagire a loro volta con ferro metallico nelle vasche, ecc. L'acido solforico che si fabbrica nel modo indicato riesce alquanto arsenifero: lo si purifica

Cobalto.

§ **1768**. — Al § 796 e seguenti abbiamo tenuto discorso del cobalto e dei varii composti che esso forma, dei quali si fanno utili applicazioni nelle arti. Oltracciò abbiamo al § 1578 descritto la preparazione dell'azzurro di cobalto, o smaltino, di cui fassi uso nell'arte vetraria, nella pittura sul vetro e sulla porcellana, ecc.; ond'è che poco ci rimane a dire per compiere la storia del metallo di cui discorriamo.

§ **1769**. — **Determinazione del cobalto in un minerale cobaltifero.** — Il cobalto si determina con precisione allo stato metallico. Per ciò cercasi di ottenere una dissoluzione da cui il cobalto possa precipitarsi allo stato d'ossido; questo, raccolto su d'un filtro e calcinato, è quindi scaldato in un tubo di vetro in una corrente di gas idrogeno.

Se pertanto si trattasse di un minerale in cui il cobalto fosse allo stato d'ossido, potrebbesi disciogliere il minerale stesso nell'acido nitrico o cloridrico, quindi alla soluzione si aggiungerebbe una soluzione di potassa caustica in eccesso: con che il cobalto si troverebbe precipitato; l'ossido sarebbe quindi sottoposto alla calcinazione ed alla riduzione. Questa operazione si eseguisce col mezzo dell'apparecchio rappresentato dalla figura 335, nella quale si scorge essersi disposta una bottiglia da cui si svolge idrogeno, ed un tubo orizzontale contenente cloruro di calcio. Un poco di cotone cardato si pone nel tubo medesimo, verso la bottiglia, affine d'impedire che goccioline del liquido acido siano meccanicamente trascinate sul cloruro di calcio. Segue a questo il tubo *ab*, in cui si soffiò la boccetta A. In questa si pone l'ossido di cobalto che vi si scalda colla fiamma d'una lampada a spirito: il riscaldamento deve continuarsi finchè più non si producano vapori acquosi all'estremo *b*. Si lascia raffreddare il cobalto ridotto nella corrente del gas idrogeno, poi si pesa la boc-

col solfuro di bario. Il modo di procedere descritto potrà certamente tornar utile in caso che si dovesse trarre partito di pirite ramosa molto povera, e si potesse stabilire un officina d'acido solforico in luogo dove si potesse trasportare con poca spesa la pirite ramosa, e da cui facilmente si potesse spedire ai consumatori l'acido solforico.

cetta col metallo insieme; dal peso trovato si diffalca il peso della boccetta vuota.

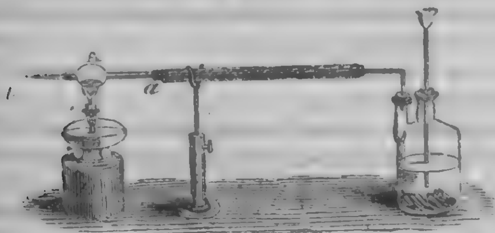


Fig. 533

Questo procedimento non sarebbe applicabile direttamente al caso in cui il cobalto fosse accompagnato da metalli i cui ossidi fossero essi pure precipitati dalla potassa. Tali sarebbero il ferro, il manganese. Dal ferro si può separare il cobalto trattando il minerale con acido idrocloronitrico che perossida il ferro: il liquido si evapora per discacciarne l'eccesso dell'acido, poi si ripiglia il residuo con acqua, ed alla soluzione si aggiunge cloridrato d'ammoniaca, quindi ammoniaca caustica. Questa precipita compiutamente il ferro in sesquiossido: rimane nel liquido il cobalto; separato il liquido ammoniacale, se ne può estrarre il cobalto col precipitarlo mediante il solfidrato d'ammoniaca. Questa precipitazione vuol essere condotta con qualche avvertenza: il liquido non dev'essere troppo ammoniacale: se così fosse, converrebbe saturarlo con alquanto acido cloridrico: giova adoperare una soluzione piuttosto leggermente acida che ammoniacale. In questo si versa solfidrato d'ammoniaca, senza tuttavia eccedere la misura necessaria per una precipitazione compiuta. Ottenuto questo risultamento, si raccoglie il precipitato su di un filtro, e vi si lava con alquanta acqua addizionata di solfidrato d'ammoniaca. Compiuta la lavatura, si porta l'imbuto sopra un vaso di vetro a reazioni, o sopra una cassola di porcellana, si fora il filtro e si fa con un sottil filo d'acqua cadere il solfuro nel vaso sottoposto. Il filtro si secca e si brucia, poi le sue ceneri si uniscono al solfuro di cobalto: la materia così raccolta si discioglie col soccorso di blando calore in acqua regia concentrata; il liquido deve riuscire limpido,

o tenere solo alcune particelle di solfo giallo in sospensione. Da questo liquido si discaccia l'acido eccedente colla evaporazione, poi si precipita l'ossido di cobalto col mezzo della potassa caustica; l'ossido si riduce a metallo col mezzo d'una corrente di gas idrogeno, come fu detto in precedenza.

Il solfidrato d'ammoniaca servirà a separare il cobalto dagli alcali. dalle terre alcaline, ecc.

Quando abbiasi a separare il cobalto dallo zinco, discioglieransi i due metalli entro acido idrocloronitrico, quindi gli ossidi se ne precipiteranno con un eccesso di potassa caustica. Questa ridiscioglierà una gran parte dell'ossido di zinco: una parte rimarrà unita all'ossido di cobalto; potrà allora compiersi la separazione lavando l'ossido di cobalto, poi ridisciogliendolo nell'acido acetico puro: nella dissoluzione si farà scorrere una corrente d'acido solfidrico, che precipiterà lo zinco in solfuro; il liquido riterrà tutto il cobalto: di questo si determinerà la quantità precipitandolo con solfidrato d'ammoniaca, e procedendo come fu detto, ecc.

Dal manganese riesce meno agevole il separare il cobalto. Considerasi come ottimo metodo di separazione il precipitare i due metalli insieme allo stato d'ossido; ridurre i due metalli in una corrente di gas idrogeno; poi convertirli ambidue in cloruri con una corrente d'acido cloridrico in cui essi si scaldino: ottenuti i cloruri, si fanno questi reagire a caldo con una corrente di gas idrogeno che riduce il cobalto e lascia intatto il cloruro di manganese: questo si separa dal cobalto metallico col mezzo di lavatura con acqua calda.

Dall'arsenico potrà separarsi il cobalto disciogliendo i due metalli nell'acido nitrico; fatta la dissoluzione, si evapora il liquido per discacciare l'eccedente acido nitrico, poi si ripiglia il residuo con acqua acida per acido cloridrico, e nella soluzione si fa passare una corrente d'acido solfidrico. Questo precipita interamente l'arsenico, il cobalto resta nella soluzione, da cui lo si eliminerà quindi coi procedimenti descritti. Questo metodo potrà servire a determinare la quantità di cobalto nell'arseniuro o nell'arseniato di questo metallo.

Trattandosi dell'arseniuro di cobalto, l'operazione analitica si abbrevierà notevolmente quando si cominci dal torrefare il minerale, il quale per tal modo perderà una notevol parte d'arsenico.

Vedremo più oltre i procedimenti coi quali si estrae il cobalto dai minerali cobaltiferi e niccoliferi.

§ 1770. — **Verde di Rinmann.** — Al § 797 abbiamo fatto cenno d'un composto d'ossido di zinco e d'ossido di cobalto, che prende il nome di *verde di Rinmann*, e che s'impiega nella pittura come colore materiale. Ritorniamo per poco a discorrere della preparazione di questo prodotto per riferire quanto ne dice il sig. Wagner in una sua recente Memoria (1).

Per la preparazione del verde di Rinmann è d'uopo adoperare protossido di cobalto puro, quanto è possibile, da metalli stranieri; per ciò prendesi una parte d'ossido di cobalto che è posto in commercio dalle fabbriche di Sassonia; disciogliesi esso in tre parti d'acido cloridrico, evaporasi la soluzione a secchezza, e ridisciogliesi il residuo in 6 parti d'acqua, nella quale quindi si fa passare una corrente d'acido solfidrico finchè più non si produca precipitato. Separansi per decantazione i solfuri dei metalli stranieri, poi svaporasi ancora il liquido a secchezza e si ridiscioglie il residuo nell'acqua in modo da avere 10 parti di soluzione: 1 litro di soluzione deve così contenere 100 gr. di protossido di cobalto.

Per preparare il verde di Rinmann si precipita con carbonato di soda l'ossido di cobalto; al precipitato ancora umido si aggiunge ossido di zinco, quale si rinviene in commercio per uso delle arti (bianco di zinco), che vi si mesce intimamente: il miscuglio che ha colore violaceo si secca, poi si calcina fortemente; si ottiene così una tinta più o meno verde secondo che maggiore o minore è la proporzione dell'ossido di cobalto. La più bella tinta di questo prodotto si ottiene quando si uniscono da 9 a 10 parti di bianco di zinco ad 1 od 1 $^1/_2$ parte di protossido di cobalto.

Puossi, in luogo dell'ossido di cobalto, adoperare per la preparazione di questo verde l'arseniato od il fosfato di cobalto, prodotti che si ottengono precipitando la soluzione accennata di cloruro di cobalto col mezzo dell'arseniato o del fosfato di potassa; l'uno e l'altro di questi due sali di cobalto hanno la proprietà di dare all'ossido di zinco il colore verde ad una temperatura inferiore a quella che si richiede per ottenere il medesimo risultamento coll'ossido di cobalto. L'esperienza ha inoltre dimostrato che la tinta verde riesce più viva.

Una mescolanza d'ossido di zinco e d'ossido di cobalto, fatta come

(1) *Technologiste* 1857, pag. 409.

dicemmo precedentemente, a cui si aggiunga, prima della calcinazione, alquanto acido arsenioso, fornisce un prodotto d'una tinta verde straordinariamente viva. La massa calcinata riesce spugnosa per l'evaporazione dell'acido arsenioso.

Niccolo.

§ 1771. — Dicemmo, al § 810 e seguenti, di questo metallo e dei suoi composti; poi delle leghe niccolifere ai §§ 951 e 954. Resta ora che diciamo dei procedimenti tecnici, coi quali si può isolare il niccolo dai suoi minerali o dai prodotti d'officina; procedimenti i quali hanno al presente un'importante applicazione dacchè il niccolo divenne metallo industriale, siccome componente della lega che è conosciuta sotto il nome di *packefong*.

Dicemmo già come nella preparazione dello smaltino, od azzurro di cobalto, col mezzo di minerali cobaltiferi e niccoliferi si consegnisca un residuo contenente arseniuri metallici, nel quale rinviensi il niccolo con più o meno di cobalto, ed a cui si dà il nome di *speise*.

Nelle officine di Birmingham lavorasi un solfo arseniuro di niccolo e cobalto, contenente 6 % del primo e 3 % del secondo; fondesi questo minerale in un forno a riverbero insieme a piccola quantità di carbonato di calce e di fluoruro di calcio. La massa, portata a calore rosso-bianco, si fonde; sovr'essa si forma una scoria che va togliendosi con un riavolo. Si ottiene inoltre una massa d'apparenza metallica fusa, la quale fassi fluire dal forno, quindi si bagna con acqua: resa fragile per tal modo essa rompesi in piccoli pezzi, poi si tritura sottilmente, e si riduce in polvere: questa si calcina, in contatto dell'aria, in un forno in cui il calore si modera gradatamente sicchè si eviti la fusione. Svolgesi in questa operazione una notevole quantità d'acido arsenioso. La calcinazione, che dura circa 12 ore, si continua finchè cessi lo svolgimento di fumi bianchi. Il residuo della calcinazione è trattato con acido cloridrico, che lo discioglie quasi intieramente; il liquido è allungato con acqua, poi gli si aggiunge una mescolanza di latte di calce e d'ipoclorito di calce. L'addizione di questi reagenti determina la formazione d'un precipitato (sesquiossido di ferro ed arsenito di ferro), il quale si lava accurata-

mente, poi si rigetta (1). Nella soluzione da cui si separò il precipitato, ed a cui si unì l'acqua di lavatura, si fa passare una corrente d'acido solfidrico finchè essa ne sia satura; si arresta la corrente al punto in cui il liquido saturo d'acido solfidrico, coll'aggiunta d'alquanta ammoniaca, fornisce un precipitato nero schietto; se il precipitato così prodotto fosse verde, sarebbe indizio di non ancora compiuta saturazione con acido solfidrico.

L'acido solfidrico precipita dal liquido il rame, il piombo, l'arsenico, ecc., i metalli tutti i cui solfuri non si disciolgono dall'acido cloridrico. Il precipitato di solfuri è lavato e rigettato siccome inutile. Il liquido ritiene il cobalto ed il niccolo. Da questo liquido si precipita il cobalto col mezzo di una soluzione d'ipoclorito di calce, il quale lo fa passare a perossido. Il precipitato è lavato, seccato e calcinato; esso vendesi in commercio siccome protossido di cobalto, che si smercia per intero ai fabbricanti di maiolica; esso è di purezza notevole e non contiene niccolo.

Dal liquido da cui si precipitò il cobalto, si precipita il niccolo col mezzo d'un latte di calce. Il precipitato d'idrato d'ossido di niccolo, seccato e calcinato a rosso, si mesce a polvere di carbone e si scalda con essa: in questa operazione il niccolo si riduce a metallo. Esso, in masse agglutinate e granose, si vende in tale stato ai fabbricanti di packfong (2).

§1772.—Dall'arseniuro di niccolo e cobalto si possono estrarre questi due metalli con altro procedimento che venne consigliato da Erdmann. Esso consiste nel torrefare l'arseniuro e disciogliere il residuo nell'acido cloridrico. Se il minerale non è bastantemente ferrifero, si aggiunge soluzione di sesquiossido di ferro. La proporzione del ferro dev'essere tale che sia più che bastevole a combinarsi con l'acido arsenioso. Al liquido preparato secondo tali norme si aggiunge gradatamente latte di calce: questo precipita dapprima sesquiossido di ferro in parte libero, in parte combinato con l'acido arsenioso: restano nel liquido il rame, il niccolo, il cobalto; una nuova addizione di

(1) Evidentemente dovrassi serbare una giusta misura nell'impiego della calce e dell'ipoclorito, per non precipitare che il ferro e l'acido arsenioso.

(2) Il prezzo dell'ossido di cobalto è di 85 fr. il chil. Il niccolo metallico vendesi 35 fr. il chil. Vedi la Memoria del sig. Louyet. *Extraction du nickel et du cobalt. Technologiste* 1849, pag. 338.

latte di calce ne precipita successivamente l'ossido di rame, e quindi gli ossidi di niccolo e cobalto.

§ **1773**. — Fra i procedimenti pratici diretti alla estrazione del niccolo e del cobalto, ed impiegati nelle officine, ci giova citare specialmente quello di Patera, di cui fassi uso nel trattamento dei minerali ricchi di *Joachimsthal*, e dei quali rese conto il signor De-Hauer (1). Questi minerali contengono 2 $^1/_{21}$ $^0/_0$ d'argento e da 5 a 10 $^0/_0$ di niccolo e di cobalto. L'argento vi è allo stato di argento rosso (solfarseniuro d'argento). Le operazioni successive alle quali il minerale si sottopone sono :

1° Torrefazione in un piccol forno a riverbero, con iniezione di vapore d'acqua: annessa al forno trovasi una camera in cui si raccolgono le materie volatili. Il vapore d'acqua si lancia nel forno, per mezzo di tre ugelli, sul minerale incandescente. Durante la torrefazione, che si eseguisce a temperatura moderata, e che dura da 5 a 6 ore per $^1/_2$ quintale di minerale, svolgesi vapore d'arsenico, che si condensa nella camera attigua al forno, ed a cui vanno insieme parti del minerale trascinate meccanicamente e ceneri del combustibile. Il minerale torrefatto è quindi ridotto in polvere col mezzo di peste.

2° Dissoluzione del minerale torrefatto. — Il minerale torrefatto, rappresentante $^1/_2$ del quintale di minerale greggio, si scalda a $+40°$ con acido solforico affievolito con acqua. L'operazione si fa in vasi di legno e col mezzo del vapore: essa dura 5 ore incirca, ed ha per oggetto di disciogliere la più gran parte del niccolo e del cobalto. L'argento insolubile nell'acido solforico, debole rimane nel residuo.

3° Il residuo insolubile si tratta con acido nitrico debole, e coll'aiuto del vapore: l'argento si discioglie, e con esso niccolo e cobalto. Dalla soluzione così ottenuta si precipita col mezzo del cloruro di sodio l'argento in cloruro, che si riduce ad argento metallico col mezzo del ferro, e coll'addizione d'una piccola proporzione d'acido solforico; l'argento ridotto è quindi fuso in crogiuolo di grafite con un fondente.

4° Il liquido ottenuto col trattare il minerale torrefatto con acido solforico, e quello da cui si precipitò l'argento, sono ora trattati per

(1) *Technologiste* 1856, pag. 401.
V. pure Sheridan Muspratt, *T. P. und a chemie*. Bonnschweig, t. III. p. 627.

estrarne il niccolo ed il cobalto. Questi liquidi contengono acido arsenioso, che si elimina procedendo secondo il metodo seguìto dai fabbricanti di Birmingham, aggiungendo cioè al liquido una sufficiente proporzione di sesquicloruro di ferro (1), quindi carbonato di calce in polvere: il carbonato di calce, saturando l'acido libero, determina la precipitazione dell'arsenito di ferro, rappresentante tutto l'acido arsenioso: se si fosse ecceduto nell'addizione del sesquicloruro di ferro, questo sarebbe egualmente scomposto; il sesquiossido di ferro ne sarebbe interamente precipitato. Il riscaldamento del miscuglio favorisce la precipitazione.

5° La soluzione, da cui si eliminarono l'arsenico ed il ferro, contiene il cobalto ed il niccolo; essa si concentra alquanto entro bacini di piombo, quindi le si aggiunge ipoclorito di calce. Il protossido di cobalto è convertito per tal maniera in sesquiossido che si precipita; è d'uopo aver cura che non si ecceda nella proporzione dell'ipoclorito di calce; senza di ciò una parte del niccolo sarebbe essa pure precipitata. Il precipitato di sesquiossido di cobalto si separa dal liquido per decantazione, poi si lava (2).

6° Dal liquido niccolifero si precipita il niccolo col mezzo d'un latte di calce. Il precipitato è raccolto sopra una tela fitta, e compresso, quindi seccato; poi, fatto in polvere, è mescolato con 5 % del suo peso di farina di frumento ed un po' di melassa di zucchero di barbabietola, e se ne fa una pasta soda, che si divide in cubi, poi si essica rapidamente. Questi cubi sono inviluppati di polvere di carbone, e sottoposti entro un crogiuolo a calore rosso bianco; il niccolo così si riduce, prendendo coesione e conservando la forma di cubi. Per preparar questi alla vendita, loro si dà un lustro agitandoli in un barile girante insieme con acqua.

Le sperienze del sig. Patera avrebbero dimostrata l'utilità di questi procedimenti nel trattamento dei minerali ricchi. L'argento si ottiene chimicamente puro. Così puro è l'ossido di cobalto. Quanto al niccolo, esso si rinvenne composto come segue:

(1) Preparato trattando con acido cloridrico solfato di ferro calcinato.

(2) L'esperienza ha dimostrato essere cosa opportuna il non precipitare tutto il cobalto, e lasciarne alcun poco nel liquido niccolifero. La qualità del niccolo non è alterata per qualche centesimo di cobalto.

Niccolo	86,40
Cobalto	12,00
Rame	tracce
Ferro	0,22
Solfo	0,10
Silice	1,40 (1).

§ **1774.** — Dai minerali poveri, non arseniferi, si possono estrarre il niccolo ed il cobalto, concentrandoli a piccol volume col farne metalline, e convertendo il niccolo ed il cobalto che esse contengono in arseniuri, dai quali poi si estraggono il niccolo ed il cobalto con uno dei procedimenti indicati. Come esempio di questo modo di procedere citiamo quello che si seguiva a Dillenburgo (Nassau).

Il minerale che vi si lavora è un silicato di calce schistoso (*schaalstein*), contenente piriti di ferro, rame e niccolo. La proporzione del niccolo è di 4 a 5 $^0/_0$. Il minerale greggio è sottoposto ad una torrefazione, quindi ad una fusione, per modo che se ne ricava una metallina povera (*matte* dei Franc., *rohstein* dei Ted.). La fusione si fa coll'addizione di quarzo, scorie d'affinamento del ferro, spato calcare e carbonato di calce, e si eseguisce in un forno a manica poco alto:

(1) Poniamo qui in nota la composizione dei niccoli che si trovano in commercio:

	niccolo	cobalto	rame	ferro	arsenico	residuo	silice
I.	89,55	—	7,96	2,69	—	—	—
II.	56,25	—	27,50	12,55	—	3,70	—
III.	54,90	—	30,10	11,50	—	4,00	—
IV.	75,50	22,10	tracce	1,60	—	5,00	—
V.	97,29	1,25	0,52	0,89	—	—	—
VI.	83,15	6,79	2,25	2,90	4,95	—	—
VII.	75,00	12,50	1,51	6,58	5,42	—	—
VIII.	68,219	0,250	0,175	21,221	7,976	—	1,291

I. Estratto da un *speise* dal signor Henkel, ed analizzato da Schnabel.
II. e III. Niccoli d'origine tedesca, analizzati da Laurent.
IV. Niccolo inglese, analizzato da Lassaigne.
V. Niccolo di Dillenburgo, analizzato dal signor Heusler.
VI. e VII. Medesimo niccolo di Dillenburgo, analizzato da Nolke e Lontzow.
VIII. Niccolo di Gersdorff, analizzato da Pohl: vi si trovarono tracce d'antimonio, solfo e carbone.

Vedi la citata Memoria del signor Hauer sul procedimento del signor Patera

dal minerale greggio si ricava il 17,6 % di metallina. Questa si assoggetta ancora per tre volte successive a torrefazione per ossidare e scorificare il ferro e gli altri materiali stranieri. La metallina torrefatta fondesi ancora con addizione di quarzo e spato calcare; se ne ottiene una metallina ricca, rappresentante 47,3 % della metallina povera, e composta siccome segue:

Niccolo	27,93
Rame	29,10
Ferro	18,90
Solfo	20,45
Silice	2,40

La metallina ricca viene quindi fusa in contatto dell'aria in un forno di raffinamento (*gaarherde*). L'ossidazione aggredisce il solfuro di ferro, che in gran parte si ossida, e passa nelle scorie, la cui formazione si procura coll'aggiungere sabbia, potassa e soda. Fansi fluire le scorie, poi sul bagno metallico si pone uno strato d'arsenico metallico, che si copre con carbone minuto; il minerale si combina coll'arsenico, e si raduna in fondo al bagno metallico: il rame combinato col solfo viene a formare la parte superiore della massa fusa. Separasi facilmente il solfuro di rame dall'arseniuro di niccolo, la cui composizione corrisponde alla formola Ni^4As.

La composizione dell'arseniuro di niccolo così preparato è rappresentata dai seguenti numeri:

Niccolo	40,05
Arsenico	35,15
Ferro	0,90
Rame	19,30
Solfo	4.80

Evidentemente, se il minerale contenesse cobalto, questo si troverebbe nell'arseniuro (1).

§ **1775**. — Analogo al procedimento descritto, e fondato sul me-

(1) Diremo tra poco di un altro procedimento che si adottò dippoi a Dillenburgo, nel quale si evita la formazione dell'arseniuro.

desimo principio, sulla facilità cioè colla quale si separano gli arseniuri di niccolo e cobalto dal solfuro di rame, è quello che fu proposto e seguìto dal signor Vivian (1), e che qui sommariamente esponiamo.

Trattandosi di minerali, o scorie, od altri composti contenenti niccolo, cobalto e rame, od anche altri metalli, l'autore li mesce con una quantità di pirite arsenicale, contenente una quantità d'arsenico capace di combinarsi con tutto il niccolo e tutto il cobalto, e con una parte altresì del rame; egli vi aggiunge ancora solfo (sotto forma di piriti di ferro) ed una quantità di carbone sufficiente per la riduzione degli ossidi metallici.

Se trattisi di minerali contenenti piccole quantità di niccolo e cobalto, non allo stato d'ossido, si trattano come fassi pei minerali di rame quando vogliasi preparare una metallina: quando si ottenne un prodotto ricco (70 %), analogo a quello che chiamasi generalmente *metallo bianco*, fondesi questo, e vi si aggiunge una sufficiente proporzione di pirite arsenicale. La massa essendo fusa, la si fa fluire entro stampi, nei quali si separa l'arseniuro di niccolo e cobalto, sotto forma di una massa bigia, fragile, simile, all'aspetto, al ferraccio.

Quando si ha a fare con minerali di rame contenenti grandi quantità di niccolo e cobalto, non allo stato d'ossido, e contenenti notevoli proporzioni d'arsenico, si fanno essi fondere come si pratica pei minerali di rame, poi si cola il prodotto in verghe. Nelle prime di queste trovasi radunata alla parte loro inferiore una massa più densa, bianca, fragile, che è l'arseniuro di rame, niccolo e cobalto. Perchè tale separazione si faccia è necessario che il minerale contenga una bastevole proporzione d'arsenico: se così non fosse, sarebbe d'uopo aggiungerne sotto forma di pirite arsenicale.

Se abbiansi poi leghe di rame ed altri metalli con niccolo e cobalto, cercasi d'ottenere da una parte un arseniuro di questi due ultimi, ed una metallina, o solfuro del rame, e degli altri metalli, contenente solo pochissimo di niccolo e cobalto. Pertanto si fonde la lega, quindi si granula facendola cadere nell'acqua: alla lega granulata si unisce una sufficiente proporzione di pirite arsenicale e di solfuro di ferro, e si tratta il miscuglio fondendolo e colandolo entro

(1) *Technologiste* 1852, p. 558.

stampi, nei quali si separa l'arseniuro di niccolo e cobalto dai solfuri di rame, ecc.

Come si comprende, queste operazioni precedenti hanno per fine l'ottenimento d'un arseniuro analogo allo *speise*. Questo prodotto può contenere di niccolo e cobalto da 1 a 12 % e di rame da 15 a 20 % con ferro, ecc. È d'uopo ora concentrare il niccolo ed il cobalto in un nuovo arseniuro. Per ciò la materia niccolifera e cobaltifera si converte in polvere, poi si sottopone ad una torrefazione: il prodotto ottenuto si fonde con addizione di silice, di solfo e di arsenico. Quest'ultimo dev'essere in proporzione sufficiente per combinarsi con la totale quantità di niccolo e cobalto, e con una parte degli altri metalli. L'autore per introdurre il solfo si serve di solfato di barita, a cui si mesce una sufficiente proporzione di carbone che operi come riducente. L'arsenico s'introduce sotto forma di pirite arsenicale, la quale concorre puranche pel solfo che essa fornisce. Colla fusione si conseguisce: 1° una metallina (*regule*) contenente i solfuri di rame, ferro, zinco, antimonio, ecc., secondo la natura della materia prima lavorata, contenente tuttavia una piccola proporzione di niccolo e di cobalto; 2° una massa in cui si contengono gli arseniuri di niccolo e cobalto, con piccola proporzione degli altri metalli essi pure in arseniuri; 3° una scoria contenente essenzialmente il ferro. Dalla metallina si può facilmente separare, con una seconda fusione e facendola colare entro stampi, la maggior parte dell'arseniuro di niccolo e cobalto che vi era mescolato. La metallina si può quindi lavorare per l'estrazione del rame. Il composto arsenicale, se bastantemente ricco, si vende ai fabbricanti in sostituzione dello *speise*. Se non fosse abbastanza ricco per tale oggetto, lo si potrà sottoporre ad una seconda torrefazione, quindi ad una nuova fusione con solfo, arsenico, ecc.

Evidentemente l'arseniuro conseguito coi procedimenti descritti potrebbe adoprarsi per la preparazione del niccolo e dell'ossido di cobalto, come dicemmo al § 1772 e seg.

§ 1776. — Nelle operazioni indicate il niccolo ed il cobalto si conseguiscono in combinazione coll'arsenico, sia che essi già si contengano in arseniuri nelle materie prime, sia che ad arte loro si unisca l'arsenico per determinarne la separazione. In altri procedimenti applicabili ai minerali non arseniferi, contenenti rame e ferro, si evita la formazione degli arseniuri, e si cerca di concentrare il niccolo ed

il cobalto in metalline, le quali per l'eliminazione del ferro vanno facendosi sempre più ricche di rame, di cobalto e niccolo. Questi procedimenti hanno molta analogia con quelli mercè i quali si estrae il rame dalle calcopiriti.

Tale è il metodo che si adottò più recentemente a Dillenburgo; il minerale composto di solfuri di ferro, rame e niccolo, si torrefà una prima volta, poi si fonde in un forno a manica (*brillenofen*) con addizione di quarzo, argilla e carbonato di calce. La fusione fornisce una metallina (*stein* dei Tedeschi) che più volte successivamente si torrefà, e poi si fonde con addizione di quarzo ed argilla, sicchè si ottiene una metallina ricca, contenente da 27 a 28 % di niccolo e 29 % incirca di rame. Questa si lavora quindi con procedimenti per via umida per la separazione del rame e del niccolo.

Sullo stesso principio si fonda il modo di procedere che si segue a Gladenbach nell'officina dell'*Aurora-hutte*. Il minerale è una mescolanza di pirite di ferro, di rame, e di solfuro di niccolo. La matrice è una diorite amigdaloidea. Il minerale non può separarsi dalla matrice, e greggio quale è si riduce in pezzi e si fonde in un forno a manica, con addizione di coke e di scorie niccolifere. Si ottengono scorie contenenti silice, allumina e protossido di ferro, rame, niccolo, cobalto, magnesio, calcio e potassio, dalle quali si separa una metallina povera di composizione variabile. Questa si assoggetta ad abbrustolamento, che si ripete quattro o cinque volte; poi la materia torrefatta si fonde nuovamente nel forno a manica, con addizione di coke e delle scorie stesse ottenute in precedenza. Si ottiene così una metallina ricca, di colore volgente al rosso, che spesso ha struttura cristallina, e la cui composizione si rappresenta dai seguenti numeri:

Solfo	11,08
Rame	26,58
Ferro	26,07
Niccolo	35,51
Cobalto	0,62

Una nuova torrefazione determina l'ossidazione totale del ferro, che per nuova fusione passa compiutamente nelle scorie; ottiensi così una metallina priva affatto di ferro, e contenente 60 % incirca di niccolo e rame, con poco solfo.

Analogo ai procedimenti descritti è quello che si segue a Klefva in Isvezia, secondo Bredberg (1).

§ 1777. — Da quanto dicemmo intorno alla metallurgia del niccolo risulta che questo metallo s'isola da' suoi minerali, vuoi allo stato d'arseniuro (*speise*), vuoi allo stato metallico; che in ambidue i casi si può separare il niccolo ed il cobalto dai metalli che lo accompagnano, il che si fa con procedimenti per via umida; che con tali procedimenti si possono pure isolare e separare industrialmente il cobalto ed il niccolo, da fornirsi al commercio ed alle arti, quello allo stato d'ossido, per uso specialmente dei fabbricanti di maioliche o porcellane, questo ridotto a metallicità per uso dei fabbricanti di leghe metalliche e specialmente di packefong.

A complemento di quanto dicemmo a questo proposito descriveremo il metodo con cui, secondo il signor H. Rose, si può eseguire la separazione del niccolo dal cobalto con precisione tanto nelle ricerche analitiche, quanto nella preparazione di questi due metalli per uso delle arti (2).

Quando ad una soluzione di protocloruro di cobalto si aggiunge acido cloridrico, e per entro alla medesima si fa passare una corrente di cloro, poi alla soluzione stessa si aggiunge carbonato di barita in polvere, se ne precipita per intero il cobalto allo stato di sesquiossido. Una soluzione di cloruro di niccolo, su cui si pratichi l'operazione descritta, fornirebbe sesquiossido di niccolo, tuttochè lentamente, quando fosse debolmente acida; ma se si ebbe cura di aggiungervi una notevole proporzione d'acido cloridrico, il carbonato di barita non vi produce precipitato, giacchè il protocloruro di niccolo non vi si cangia in sesquicloruro. Quando adunque si abbia a separare il niccolo dal cobalto, si procederà nel modo seguente. Si discioglieranno i due metalli (o gli ossidi) in eccedenza d'acido cloridrico; poi per 1 o 2 gr. di metalli o di ossidi disciolti si aggiungerà un litro incirca d'acqua stillata; la dissoluzione anche poco cobaltifera riuscirà tinta in roseo. Il liquido sarà introdotto in un matraccio e vi si condurrà a

(1) Vedi Musspratt, op. cit.
Le operazioni metallurgiche descritte sono identiche, per così dire, a quelle che servono all'estrazione del rame dalle calcopiriti. Esse saranno pertanto rese più chiare da quanto diremo intorno alla metallurgia del rame.

(2) *Technologiste* 1847, p. 228.

gorgogliare una corrente di gas cloro; è necessario che il liquido ne riesca saturo, e che appaia ripiena di cloro gasoso tutta la rimanente capacità del matraccio; allora nel vaso stesso s'introduce carbonato di barita in eccedenza, ed il miscuglio si pone in luogo fresco, dove si lascia per 12 o 18 ore, agitandolo di quando in quando. Spirato questo tempo si raccoglie e si lava con acqua fredda il precipitato, che è di carbonato di barita impiegato in eccesso e di sesquiossido di cobalto; poi lo si discioglie con acido cloridrico bollente, e se ne precipita l'ossido di cobalto col mezzo d'una soluzione d'idrato di potassa. Se pur vuolsi potrà calcinarsi il precipitato, poi ridurlo a cobalto metallico col mezzo dell'idrogeno (§ 1769). Il liquido da cui si separò l'ossido di cobalto è di colore verde puro, e non ritiene traccia di cobalto: se ne precipita l'ossido di niccolo col mezzo della potassa caustica, e si riduce il precipitato vuoi coll'idrogeno, vuoi colla calcinazione con una materia carbonosa.

L'autore consiglia il procedimento che abbiamo descritto siccome opportunissimo per ottenere ossido di cobalto puro quale si richiede per la pittura sul vetro, sulla porcellana o maiolica, ecc., e per la preparazione del niccolo per uso dei metallieri. Esso può applicarsi all'estrazione del cobalto e del niccolo dal metallo che prende il nome di *niccolo* in commercio, ed in cui per lo più si contengono cobalto, ferro, arsenico e rame. Così, disciolta questa materia nell'acido cloridrico, e fattovi passare cloro, si precipiterà il sesquiossido di ferro col mezzo del carbonato di barita, ed insieme con esso il cobalto: questo potrà separarsi da quello col mezzo dell'ammoniaca o del succinato di ammoniaca, ecc. Resteranno nel liquido il niccolo, il rame, l'arsenico; una corrente d'acido solfidrico, che si farà passare nel liquido reso acido per alquanto acido cloridrico, precipiterà arsenico e rame, lasciando nel liquido il niccolo, che poi s'isolerà allo stato d'ossido col mezzo della potassa, ecc. (1).

(1) Non reputiamo opportuno di discorrere dei metodi varii e molti che si proposero siccome da seguirsi nelle analisi quantitative per separare non solo il niccolo dal cobalto, ma questi due metalli dal piombo, dall'antimonio, dallo zinco, ecc., coi quali essi possono trovarsi associati. Questo argomento di pura analisi chimica si troverà trattato nelle opere che di proposito versano sulla chimica analitica.

Il Piemonte possiede, siccome già dicemmo, vene d'arseniuro di niccolo contenente notevoli proporzioni d'arseniuro di cobalto. Il minerale vi si trova associato con ferro spatico, manganese, ecc. Una delle vene già da lungo tempo coltivata

Stagno.

§ 1778. — Rammentiamo che ai §§ 821 e seguenti abbiamo assai diffusamente tenuto discorso dello stagno, esponendone le proprietà e le più ovvie applicazioni, e descrivendo i prodotti chimici dei quali fa parte essenziale questo metallo, e che prestano soccorsi all'arte chimica. Dicemmo altresì, a luogo opportuno, delle leghe diverse alla cui composizione concorre lo stagno; compiamo la storia di questo metallo col dire del modo col quale esso si estragga dai suoi minerali, ed aggiungendo alcuni particolari tecnici che in altri luoghi non avrebbero trovato luogo opportuno.

§ 1779. — **Estrazione dello stagno dai suoi minerali** (1). — Due metodi seguonsi per ridurre lo stagno: nell'uno si opera in un forno a riverbero, nel secondo in un forno a manica.

§ 1780. — *Estrazione dello stagno nei forni a riverbero.* — Per questa operazione si sceglie il minerale (ossido di stagno naturale) il più puro, quello cioè che rinviensi in terreni d'alluvione (detto

trovasi nelle montagne di Usseglio nelle valli di Lanzo; si lavorava altra volta il minerale col triturarlo e lavarlo affine di convertirlo in slicco. Questo si vendeva ai fabbricanti d'Alemagna. Da parecchi anni la miniera menzionata va trascurata. Altri indizii di vene del medesimo minerale s'incontrarono qua e là nelle valli di Lanzo attigue a quella d'Usseglio. Di recente l'attenzione dei Mineralogi venne in Piemonte rivolta ad una specie di solfuro di ferro magnetico, detta *pirotina*, contenente per lo più niccolo, spesso cobalto, e misto talvolta a pirite ramosa. Codesto minerale altra volta, per dir così, spregiato, è al presente cercato e scavato in parecchie regioni, e si lavora per l'estrazione del rame, del niccolo e del cobalto. Accenniamo specialmente la pirotina di Crevacuore, di Migiandone, di Varallo, e quelle di Valmaggia, di Locarno e Parona. Quest'ultima diede all'analisi 6 0/0 di niccolo, 2,30 di cobalto, 2,50 di rame. Una Società industriale coltiva questa miniera, ed i suoi prodotti figuravano nelle sale dell'Esposizione dei prodotti dell'Industria nazionale dello scorso 1858. Quanto al procedimento che seguesi nel lavorare questo minerale non possiam dire nulla di affatto positivo; sappiamo tuttavia che si procede col mezzo di torrefazioni e fusioni successive, per le quali si ottengono metalline sempre più ricche, da lavorarsi quindi per via umida per la separazione dei metalli ferro, rame, cobalto e niccolo.

(1) Saremo brevi per quanto è possibile nel discorrere di questo argomento, che per noi non ha pratico interesse, giacchè non v'ha provincia veruna d'Italia che possegga minerali di stagno.

stream-tin dagl'Inglesi), sottoposto, se è d'uopo, ad operazione di triturazione e di lavatura, operazione che riesce a buon risultamento attesa la notevole densità dell'ossido di stagno. Questo minerale si tritura e si mesce accuratamente con $^1/_8$ del suo peso di carbone vegetale o d'antracite in polvere, ed una piccola proporzione di scorie calcari o di spatofluore, coll'intendimento di render facile la fusione delle materie silicee. La miscela s'inumidisce con alquanta acqua, collo scopo principalmente d'impedire che una parte di essa venga trascinata dalla corrente d'aria che devesi stabilire nel forno di riduzione. Questo è rappresentato dalle figure 534 e 535, nelle quali

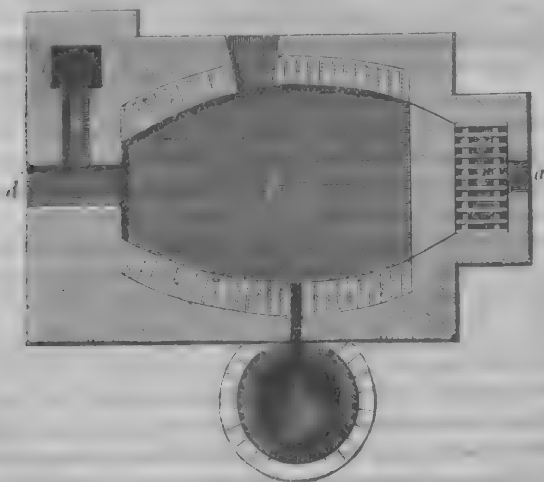


Fig. 534

scorgesi in *a* la porta per cui si carica il combustibile sulla graticola *b*. La fiamma che si solleva dal combustibile (litantrace) scorre pel corpo del forno *d*, passa pel canale *h* ed esce pel camino *i*, che si solleva a 12 o 15 metri d'altezza; *c* è la porta per cui s'introduce il minerale misto con carbone e fondente. Il suolo del forno è provveduto d'un canale che scorre per tutta la sua lunghezza, e penetra pure nel muricciuolo che separa il focolare dall'area del forno, ed è destinato a procurare in queste parti una circolazione d'aria, affinchè

esse non giungano a troppo riscaldamento. All'estremo del forno, su cui s'innalza il camino, trovasi la porta d', per la quale si lavora la

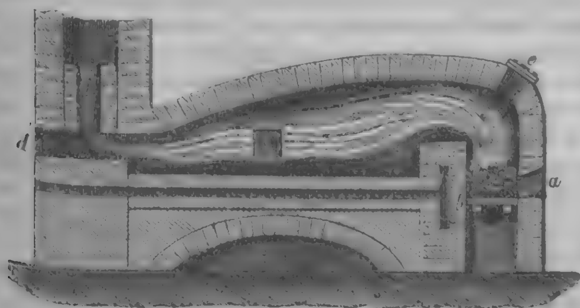


Fig. 555

materia accumulata sul suolo d. Fatta la carica, la quale può essere di 20 a 25 quintali (da 1000 a 1200 chil.), si fa un fuoco dolce, che si va gradatamente rendendo più intenso. Per le prime 6 od 8 ore tiensi il forno chiuso, e la massa raccoltavi si lascia a se stessa; spirato questo tempo, la riduzione dell'ossido è compiuta; a questo punto si apre la porta d', ed introducesi nel forno un lungo riavolo di ferro fatto a modo di remo, per separare le scorie dal metallo ridotto. Quelle si estraggono dal forno: questo si fa fluire in un bacino g attiguo al forno, e con esso comunicante per mezzo d'un canale, che durante la riduzione tiensi chiuso con un turacciolo d'argilla. Nel bacino si lascia per qualche tempo lo stagno fuso; col riposo se ne separano ancora scorie che si rimuovono; poi il metallo si versa entro stampi di forma rettangolare. Fra le scorie che si separarono nel forno, le prime tolte si rigettano siccome troppo povere; quelle che si separano verso il fine della schiumatura contengono globuli di stagno, ed anche ossido di stagno, e perciò si raccolgono separatamente, e si lavorano in operazioni susseguenti.

Lo stagno ottenuto coll'operazione descritta vuol essere raffinato, perchè imbrattato specialmente di ferro, che con esso si ridusse. Il raffinamento consiste essenzialmente in una liquazione (§ 366). I pani di stagno impuro si pongono sul suolo d'un forno a riverbero, analogo al precedentemente descritto, e si accatastano presso al fo-

colare in modo che il mucchio presenti dei vani: si dà un calore dolce e crescente; i pani si riscaldano gradatamente, talchè in essi si produca la fusione; pertanto ne cola lo stagno che facilmente si liquefà, e quando questo tutto si separò, resta uno scheletro d'una lega meno fusibile di stagno e ferro che rimane sul suolo del forno. Lo stagno liquefatto, raccoltosi nella parte centrale del suolo, fluisce nel bacino di cui il forno è provveduto: s'introducono nuovi pani, sui quali si eseguisce la stessa operazione, e si continua così finchè il bacino è ripieno di stagno. La parte ferruginosa, residua dei pani, si tratta poi in altre operazioni colle scorie ricche per estrarne lo stagno. Lo stagno così raccolto nel bacino è ancora impuro; si compie il suo raffinamento coll'introdurvi, mentre è ancora caldo, un bastone di legno verde, dal quale il calore del metallo fuso determina lo svolgimento di materie gasose, che, sprigionandosi, imprimono alla massa metallica un movimento come di bollizione. Si solleva dallo stagno e viene alla sua superficie una specie di schiuma, composta d'ossido di stagno e d'altri ossidi metallici, la quale si toglie: frattanto il bagno metallico si separa in istrati diversi, dei quali il superiore è di stagno più puro; il medio è di stagno unito a piccola proporzione di metalli stranieri; l'inferiore è notevolmente imbrattato ed impuro. Abbandonato il metallo al riposo per qualche tempo, si separano accuratamente le tre indicate qualità di stagno, e si versano in stampi distinti.

§ **1781**. — *Estrazione dello stagno nel forno a manica.* — Il minerale che si lavora in forni di questa natura è impuro per la presenza di solfuri ed arseniuri, e di matrice. Lo si sottopone ad un abbrustolamento, che determina la eliminazione in parte del solfo e dell'arsenico. Il minerale torrefatto si assoggetta a lavatura, colla quale gli arseniuri e solfuri alterati per ossidazione, e la matrice disgregata si eliminano così, che la materia lavata può portarsi a tal ricchezza da fornire più di 50 % di stagno metallico.

Il forno a manica, che serve alla riduzione, è rappresentato dalle figure 536 e 537. Il suo corpo A è coperto internamente di lastre di pietra granitica: una pietra d'un solo pezzo D ne forma il fondo, ed è scavata in modo da presentare un piano rapidamente inclinato verso la parte anteriore o petto del forno: *o* è un'apertura nella quale si insinua l'ugello d'una macchina soffiante, col cui mezzo si alimenta la combustione; B è un crogiuolo grande fatto di pietra granitica,

in cui si raccoglie la materia fusa a misura che essa cola dal forno; C è una pentola di ferraccio, che per mezzo d'un canale riceve la ma-

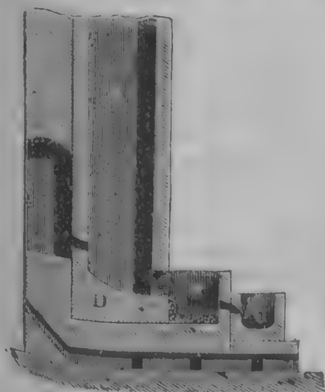


Fig. 536

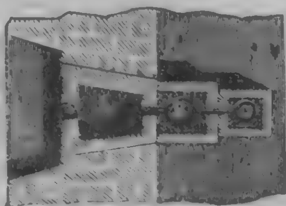


Fig. 537

teria fusa che si fa fluire dal crogiuolo B. Il minerale misto con una volta e mezzo il suo peso di carbone si carica dall'alto del forno: colano al basso il metallo ridotto e le scorie, e si radunano nel crogiuolo B; le scorie si tolgono tostochè per raffreddamento si fecero solide. Quando il crogiuolo è pieno di metallo fuso, apresi il canale che è sul suo fondo, e si fa fluire il metallo nel recipiente C, nel quale tosto si procede al raffinamento per mezzo d'un grosso bastone di legno verde. Abbandonato quindi lo stagno al riposo, si separano e si colano in stampi diversi le tre qualità di stagno, diverse per varia purezza, che separaronsi spontaneamente in strati successivi. Il lavoro descritto è quello che si pratica in Sassonia.

§ 1782. — **Fabbricazione dello stagno in fogli.** — Per la stagnatura degli specchi, come per involgere e conservare parecchie sostanze alimentari, si adoperano fogli di stagno di varia spessezza. Ottengonsi cosiffatti fogli con mezzi affatto meccanici: cominciasi dal colare una lastra di stagno; questa si batte con un martello, e si riduce ad 1 millimetro di spessezza; poi si prendono 8 o 10 di simili lastre battute, si sovrappongono, ed insieme si battono col martello: così si continua finchè si ottenne la voluta sottigliezza. Puossi spin-

gere l'operazione fino ad avere sovrapposto un céntinaio di fogli, che insieme non formano che un complesso di qualche millimetro.

§ **1783. — Stagnatura del ferro.** — Già dicemmo (§ 851) come il ferro si possa unire collo stagno e formare leghe diverse. Su questo principio si fonda la fabbricazione della latta, e quella degli oggetti ed arnesi domestici di ferro stagnato (*fer étamé* dei Francesi). L'unione dei due metalli richiede che la superficie del ferro sia perfettamente monda da materie che ostino al contatto suo immediato collo stagno. La lastra di ferro che vuolsi convertire in latta scegliesi in Inghilterra tra quelle che si fabbricano col miglior ferro dolce: tagliasi in rettangoli della dimensione voluta, che s'immergono, per avvivarli, entro un liquido che si compone di 1 parte in peso d'acido cloridrico ed 8 parti d'acqua. L'immersione dura da 4 a 5 minuti; poi le lastre s'introducono l'una accanto all'altra entro un forno a riverbero, nel quale esse si scaldano a rosso, così che se ne staccano scaglie d'ossido, la cui separazione si rende più facile col percuoterle fortemente contro una massa di ferraccio. Si compie questa prima pulitura facendole passare a freddo per mezzo a due cilindri giranti, i quali ne tolgono ogni ondulazione ed irregolarità di superficie. Un secondo avvivamento si eseguisce immergendo le lastre in un liquido acido che si prepara mescendo acqua con crusca, ed abbandonando a sè il miscuglio per 9 o 10 giorni, così che vi si sviluppi la fermentazione acida: l'immersione dura da 10 a 12 ore. Da questo bagno le lastre si portano in una cassa di piombo in cui si contiene acido solforico diluito con acqua, e vi si lasciano immerse circa un'ora, finchè esse siano perfettamente pulite alla superficie. Quest'ultima operazione non vuol essere spinta troppo oltre; se ciò avvenisse la superficie delle lastre riuscirebbe bullosa. Si accelera l'avvivamento descritto col tenere i liquidi acidi ad una temperatura di +32° o 37°. Le lastre, estratte rapidamente dall'acido solforico, si tuffano entro acqua pura, poi si fregano con stoppa e sabbia, e perfettamente asciugate si conservano fino al momento in cui si assoggettano alla stagnatura. Questa si pratica nel modo seguente: Una serie di casse di ferro rettangolari e parallele è stabilita sopra d'un focolare mercè cui esse tengonsi a temperatura conveniente perchè liquide si conservino le materie che vi si contengono. Una prima cassa contiene grasso fuso. Le lastre vi si collocano verticalmente, e vi si tengono per un'ora incirca. Una seconda cassa è attigua alla precedente e

contiene stagno ordinario (*block tin*), a cui si aggiunge alquanto stagno fino ed anche alcun poco di rame. La superficie di questo bagno vuol essere coperta d'uno strato di grasso che impedisca l'ossidazione dello stagno; la temperatura di questo dev'essere elevata, non tanto tuttavia da determinare la combustione del grasso. In questo bagno metallico s'immergono le lastre estratte dal grasso fuso, e vi si abbandonano per una mezz'ora (ed anche più), spirato il qual tempo si collocano esse su d'una graticola, sicchè l'eccedente stagno ne goccioli. Dopo ciò si portano le lastre in una terza cassa (*wash pot* degl'Inglesi, *chaudière à laver* dei Francesi), la quale è divisa in due compartimenti, ed è ripiena di stagno fino; nel primo compartimento, che è il maggiore, le lastre vi perdono l'eccedente stagno che avevano preso nella prima stagnatura, e vi subiscono perciò come una lavatura, che si compie estraendole e fregandole sulle due superficie con un piumacciuolo di stoppa; nel secondo compartimento le lastre s'immergono nello stagno fino (1), e tosto se ne estraggono, e vengono portate in una quarta cassa contenente ancora grasso fuso, in cui si lasciano per qualche tempo. Questa immersione nel grasso caldo è quella che dà alla superficie dei fogli la pulitura che vi si richiede. Questi si estraggono e si pongono a gocciolare, sopra un sostegno fatto a modo di cavalletto, in una cassa vuota; per tal modo il grasso aderente se ne separa. Le lastre raffreddate mostrano al loro orlo inferiore maggiore spessezza che nelle altre loro parti per accumulamento di stagno quivi avvenuto: per togliere questa irregolarità, si portano entro una quinta cassa, che contiene solo $^1/_2$ centimetro di stagno fuso, in cui si immerge l'orlo della lastra su cui lo stagno erasi accumulato. Questo si fonde e si separa: la lastra si estrae, si scuote percuotendola con una bacchetta che ne fa cadere l'eccesso di stagno. Le lastre di latta così compiute sono fregate con crusca, quindi introdotte in casse per la vendita.

(1) Lo stagno contenuto in questa cassa si ossida alla superficie: le lastre riuscirebbero imbrattate d'ossido (*crasses*) se l'operaio non avesse di quando in quando l'avvertenza di toglierlo, specialmente nel secondo compartimento che dà alla latta lo strato superficiale di stagno. Per questa operazione lo stagno fino del bagno si rende a poco a poco impuro per addizione dello stagno della prima immersione che gli cedono le lastre: perciò si rende necessario, dopo un certo lasso di tempo, di toglierlo e sostituirgliene altro fino e non ancora impiegato.

Il procedimento che abbiamo descritto è quello che si segue nelle officine inglesi.

§ **1784**. — Con metodo analogo al descritto si fabbricano gli oggetti che diconsi di *ferro stagnato* (*fer étamé*), destinati specialmente ad usi domestici, come cucchiai, forchette, coppe, e simili. Cosiffatti oggetti, avvivati con un bagno acido, poi lavati, s'immergono in un bagno di stagno fuso, che tiensi coperto d'uno strato di grasso (1). Estratti dal bagno presentano questi oggetti una superficie alquanto ondulata ed irregolare, a cui si dà uniformità e splendore con mezzi meccanici di lisciatura.

A rendere la stagnatura del ferro più facile, usasi, come per la zincatura, immergere gli oggetti, già avvivati, in una soluzione di cloruro di zinco, poi immergerli nel bagno di stagno. Il sig. Sorel consiglia pure l'impiego d'una soluzione di protocloruro di stagno in acqua acidulata con poco acido solforico, con addizione d'un sale di rame (cloruro o solfato) (2).

Per stagnare gli arredi di ferro battuto, come grandi coppe, e simili, si procede ordinariamente nel modo seguente: si porta l'oggetto ben deterso ed avvivato (*décapé*), da stagnarsi internamente, sul fuoco e vi si scalda fortemente, poi vi si pone entro una miscela di sale ammoniaco e di stagno fino, quindi con un piumaccio di stoppa si fa scorrere lo stagno sulla superficie dell'oggetto. La stagnatura riesce compiuta, ma debole, perchè piccola è la quantità di stagno che fassi aderente.

§ **1785**. — La stagnatura dei fili di ferro si eseguisce ordinariamente avvivando il filo con bagno acido, poi immergendolo nello stagno fuso, agitandovelo, per determinare il contatto uniforme dello stagno col ferro, ed estraendo questo dopo immersione più o meno lunga, facendone

(1) Alle materie grasse sostituisce Girard una mescolanza di cloridrato d'ammoniaca, cloruro di zinco, alquanto sale marino ed una piccolissima proporzione di un acido grasso. Se gli oggetti stagnati mostrano macchie giallognole, queste si tolgono coll'immergere gli oggetti macchiati in debole soluzione d'acido cloridrico o di cloruro di stagno, e lavarli, asciugarli con segatura di legno ben secca, e fregarli quindi con un panno-lino dolce. — *Technologiste* 1855, p. 4.

(1)

Acqua acidulata d'acido solforico segnante 10° al pesa-acido	96 parti
Protocloruro di stagno	4 »
Sale di rame	4 »

gocciolare lo stagno eccedente. Il sig. Müller (1) osservò essere impossibile ottenere per tale maniera una stagnatura regolare: formansi per lo più accumulamenti di stagno qua e là a modo di gocciole, che difficilmente si fanno sparire. Per ovviare a questo inconveniente il sig. Müller procede come segue: egli avviva il filo come suolsi con sostanze acide, poi il fa scorrere in un bagno di stagno fuso; all'uscita da questo egli lo fa passare per una trafila, il cui foro abbia un diametro corrispondente a quello del filo stagnato; quest'operazione non ha difficoltà, e lo stagno eccedente vien rattenuto dalla trafila: all'uscire da questa lo stagno che copre il ferro è ancora liquido: se ne determina la solidificazione col fargli cader sopra un piccol filo d'acqua fredda. Con questo mezzo possono stagnarsi fili di ferro anche sottilissimi, cosa che non potevasi conseguire cogli antichi procedimenti. I fili di ferro stagnati si adoprano al presente nella fabbricazione delle tele metalliche, nella fabbricazione dei fiori artificiali.

§ **1786**. — Un procedimento particolare si segue per stagnare piccoli chiodi, spille ed altri simili oggetti di ferro. Avvivati questi, col mezzo d'un bagno d'acido solforico o cloridrico, ed asciugati, pongonsi in un tamburo di ferro, che collocato orizzontalmente si può far girare intorno al suo asse. Nel tamburo si pone una conveniente quantità di stagno e di sale ammoniaco; chiudesi il tamburo, e si scalda a tal temperatura che determini la fusione dello stagno, mentre si pone in giro in guisa da rimescolare gli oggetti, e porli tutti a contatto dello stagno, perchè la stagnatura riesca uniforme (2).

§ **1787**. — Si rimprovera alla stagnatura comune il guasto a cui soggiaciono i vasi di ferro, di ferraccio stagnati, quando, come talvolta accade, vengano a scaldarsi a temperatura superiore a quella della fusione dello stagno; così avviene quando voglionsi cuocere sciroppi, o scaldarsi fortemente materie grasse, ecc., o quando inavvertentemente un vaso stagnato si pone al fuoco non bastantemente pieno di liquido, sicchè le sue pareti laterali vengano a scaldarsi più del dovere. Lo stagno allora si fonde, e cade in gocciole, non rimanendo più sulla superficie del vaso che quella parte del metallo che è combinata col ferro. Per ovviare a questo inconveniente,

(1) *Technologiste* 1857, p. 317.

(2) Parleremo in altra occasione della stagnatura elettro-chimica.

ed ottenere una stagnatura più resistente, il sig. Budy (1) impiegò una lega bianca di stagno e niccolo. Le proporzioni ch'egli trovò più convenienti sono:

Stagno	gr.	1000
Niccolo	»	64

Adoprasi a tal uopo il niccolo del commercio (2): fondonsi insieme i due metalli nell'accennata proporzione, aggiungendovi un fondente composto di borato di soda e vetro pesto. Lo strato vetroso che si forma sulla lega impedisce le alterazioni a cui andrebbe soggetta pel contatto dell'aria. Una mezz'ora di riscaldamento basta ad ottenere la lega. Questa si applica sul ferro, sul ferraccio (ed anche sul rame) come lo stagno puro. La stagnatura riesce non solo più resistente al calore, come meno fusibile dello stagno, ma altresì più resistente ai fregamenti. La natura dei metalli impiegati guarentisce la salubrità dei vasi coperti di tale stagnatura, il cui prezzo, alquanto più elevato di quello della stagnatura comune, è largamente compensato dalla maggior sua durata.

Una lega niccolifera venne pure suggerita per la stagnatura dal signor Lamatsch, composta di

Stagno	parti	7
Niccolo	»	1
Bismuto	»	» 1/2

§ 1788. — **Stagnatura degli specchi.** — Questa operazione consiste nell'applicare e fare aderire ad una delle due superficie d'una lastra di vetro un'amalgama di stagno, la quale nello specchio fa l'ufficio di corpo riflettente. Serve a tal uopo una tavola bene unita di pietra o di marmo, la cui faccia superiore rappresenti una superficie perfettamente piana, circondata da sponde di legno e da canaletti all'ingiro, e due fori per lo scolo del mercurio eccedente: essa è sostenuta da un apparecchio per cui le si possa dare una posizione

(1) *Technologiste* 1847, p. 469.

(2) In un articolo del sig. Barral (*Étamage*), nel *Dictionnaire des arts et manufactures*, trovasi indicata la stagnatura del sig. Budy come composta di

Stagno	89
Niccolo	6
Ferro	5

orizzontale od inclinata ad uno de' suoi lati; sovr'essa collocasi un foglio di stagno di dimensioni, in larghezza e lunghezza, alquanto maggiori di quelle della lastra che vuolsi stagnare. Dassi alla tavola una perfetta orizzontalità: il foglio di stagno dev'essere sottile, di spessezza uniforme, ed esente da fori o fessure. A stenderlo uniformemente, ed a nettarlo dai corpicciuoli che per avventura vi fossero caduti sopra, adoprasi una spazzola morbida od anche una zampa di lepre. Sul foglio così uniformemente disteso si versa alcun poco di mercurio ben puro, che si stende uniformemente sullo stagno colla medesima spazzolina o colla zampa di lepre, così che lo stagno ne riesca uniformemente inumidito: poi si aggiunge nuovo mercurio con precauzione sullo stagno, in modo che esso vi si accumuli in uno strato alto da 4 a 6 millimetri; se la pietra di sostegno è perfettamente orizzontale, il mercurio non trabocca oltre gli orli dello stagno, e vi rimane trattenuto per adesione. A questa operazione preparatoria si fa succedere il collocamento della lastra. Questa si presenta per uno de' suoi lati, ed orizzontalmente, al lato del foglio di stagno che per dimensioni le corrisponde; si fa in modo che l'orlo della lastra penetri alquanto nello strato di mercurio, senza tuttavia toccare lo stagno sottoposto: così collocata la lastra si fa scorrere lentamente e parallelamente a se stessa su tutto il bagno di mercurio, così che il suo orlo spinga dinanzi a sè il mercurio eccedente, e con esso quei corpi stranieri che vi fossero per avventura caduti sopra. Il mercurio si spande intorno alla lastra, e raccolto dai canaletti menzionati fluisce in recipienti disposti all'uopo. È necessario che nel collocamento della lastra non rimangano tra essa ed il mercurio vani di sorta.

La pressione che la lastra esercita di per sè sul mercurio fa sì che essa si trovi tosto a contatto dello stagno amalgamato; a rendere più perfetto il combaciamento si collocano ancora sulla lastra tele di lana, e sovr'esse corpi pesanti (massi di gesso), i quali esercitino un'assai valida pressione; a favorire il gocciolamento del mercurio si dà alla pietra di sostegno una posizione alquanto inclinata verso l'uno dei lati. Così si lascia lo specchio in riposo per 15 o 20 giorni, allo spirare del qual tempo lo stagno ha presa quella quantità di mercurio che con esso costituisce un'amalgama solido, composta di 4 parti di stagno ed 1 di mercurio. A questo punto lo specchio si può collocare verticalmente senza che più abbia a temersi che ne coli mercurio. La buona riuscita della stagnatura dipende dalla nettezza della su-

perficie della lastra, ed in particolar modo dall'essere essa asciutta, giacchè l'amalgama non aderisce là dove havvi umidità. Perciò la camera in cui si eseguisce questa operazione tiensi continuamente riscaldata ed asciutta.

Questo modo di fabbricazione degli specchi, finora generalmente seguito, trae seco un grave inconveniente, quello cioè che gli operai che vi lavorano trovansi soggetti a continua azione dei vapori di mercurio, i quali se ne sollevano anche alla temperatura comune, e vengono assorbiti dal corpo umano, in cui generano lente sì, ma gravi infermità, e specialmente un tremore degli arti che dopo alcuni anni li rende incapaci al lavoro. Gli specchi inoltre così fabbricati non conservano sempre l'uniformità di splendore che vi si richiede, e ciò per la tendenza che ha l'amalgama di stagno a cristallizzare; ond'è che non raramente la faccia riflettente dello specchio si mostra tutta brillantata di faccette lucenti, e come marezzata; il che si vede prodursi specialmente in quegli specchi che per avventura sono collocati in modo da ricevere per lungo tempo i raggi diretti del sole. Altra volta mostransi negli specchi punti cristallini, i quali vanno allargandosi tutto all'ingiro, e formano poi macchie che ne deturpano l'aspetto. In tali casi non altro spediente può porre rimedio che staccarne l'amalgama e rinnovare la stagnatura: l'amalgama raccolto si distilla per estrarne il mercurio (§ 1069).

L'insalubrità dell'arte dello stagnare gli specchi è un fatto lamentevole, a cui si pensò di rimediare in maniere diverse. Alcune leghe metalliche si proposero esenti da mercurio, ma la loro applicazione esige l'impiego del calore, da cui spesso si determina la rottura delle lastre.

Innovazioni radicali nella fabbricazione degli specchi si fecero in questi ultimi anni colla scoperta di procedimenti pei quali si fa precipitare sul vetro uno strato d'argento ridotto che uniformemente lo copra. Diremo di questi procedimenti quando parleremo delle applicazioni tecniche dell'argento.

§ **1789**. — **Stannato di soda**. — Questo sale, di cui al presente così frequentemente si valgono i tintori per la fissazione dei colori sulle stoffe, si fabbrica nelle officine chimiche con procedimenti diversi, dei quali giova che qui si faccia speciale menzione (1).

(1) V. quanto agli stannati di potassa e di soda i §§ 832 ed 833.

Se facciasi mescolanza d'una soluzione di soda caustica e biossido di stagno, ed il miscuglio si scaldi per qualche tempo, si conseguirà un liquido in cui si conterrà lo stannato di soda, che potrà ottenersi in cristalli dalla soluzione concentrata opportunamente. Su questo principio si fonda il procedimento del sig. Joung (1). Usasi per tal uopo l'ossido di stagno naturale proveniente di Cornovaglia, costituito essenzialmente da biossido di stagno misto con sesquiossido di ferro. La ricchezza di questo minerale può ascendere a 70 $^0/_0$ di stagno. Quando si abbia un minerale di tal natura lo si mesce con 2 volte e $^1/_2$ di liscivio di soda caustica contenente 22 $^0/_0$ di soda anidra. La mescolanza si fa in una caldaia di ferro emisferica, in cui trovasi un agitatore che è messo in moto da una macchina a vapore, e che è sovrapposta ad un focolare che porta il liquido alla bollizione. Continuasi questa fino a compiuta evaporazione dell'acqua, poi si scalda il residuo a temperatura di $+260°$ a $+330°$. Combinasi per tal modo il biossido di stagno colla soda; la massa diventa col raffreddamento solida e spugnosa, colorata in bruno dal sesquiossido di ferro. Nel procedere della operazione si va esplorando la materia reagente, prendendone alquanto, trattandola con acqua, ed osservando se fornisca molta materia solubile. La massa raffreddata si pone in un apparecchio di lisciviazione, in cui si fa reagire con acqua, che si scalda mercè un getto di vapore. Si ottiene così un liscivio torbido, che si travasa in un tino di legno, in cui lo si abbandona al riposo: le materie sospese se ne separano per sedimento; il liquido limpido si porta in una caldaia di ferro emisferica, in cui si concentra; a misura che l'evaporazione procede si precipita lo stannato di soda in piccoli cristalli. Questi si raccolgono con una scumaruola, e si collocano sopra una lastra di ferraccio attigua alla caldaia ed inclinata verso l'orlo di questa: così l'acqua madre che ne gocciola ricade nella caldaia. Dalla lastra suddetta il sale si fa passare sopra un'altra attigua, che è scaldata dal calore perduto del focolare della caldaia: così i cristalli si asciugano e si dispongono ad essere venduti. Se la soluzione concentrata si abbandona a lento raffreddamento con entrovi sospesi fili di ferro, ecc., si ottengono cristalli romboedrici di forme bellissime.

(1) Vedi Muspratt, op. cit., t. II, p. 125. — Questo procedimento vedemmo praticato nell'officina Tennant Clow e Comp. di Manchester diretta dal sig. Joung nel 1851. All'Esposizione di Londra figuravano i prodotti di quest'officina.

Là dove non si rinviene il minerale d'ossido di stagno naturale puossi adoperare l'ossido artificiale, quello ad esempio che si produce quando si scalda fortemente, e per qualche tempo, lo stagno in contatto dell'aria.

§ **1790**. — La preparazione dello stannato di soda può semplificarsi d'assai seguendo il procedimento del sig. Brown (1). Questo chimico osservò esser facile l'ottenere stannato di soda ogniqualvolta si faccia reagire stagno con soda caustica e con un corpo che sia facile a disossidarsi. Così basta far bollire soluzione di soda caustica con stagno ed indaco azzurro perchè si ottenga soluzione di stannato di soda, la quale, coll'eccesso d'alcali, trattiene in soluzione l'indaco bianco. Vedremo nella Chimica Organica come per tal maniera si prepari l'indaco per l'impressione sulle tele. Se questa soluzione si lasci a contatto dell'aria, l'indaco si colorerà nuovamente in azzurro, e si separerà: nel liquido si troverà lo stannato di soda; l'indaco raccolto potrà servire al medesimo oggetto una seconda, una terza volta, ecc. giacchè esso non si guasta, e solo fa l'ufficio di veicolo per cui l'ossigeno si fissi sullo stagno.

A questo modo di procedere, che quando si volesse applicare in grande esigerebbe l'impiego d'una notevole quantità d'una materia preziosa quale è l'indaco, sostituì il signor Brown, con buon risultamento, l'impiego del piombito di soda. Si faccia reagire a caldo una soluzione di soda caustica con litargirio, a cui siasi aggiunto alquanto stagno metallico, si vedrà, dopo brevissima reazione, ridotto il piombo, disciolto lo stagno: il liquido conterrà stannato di soda. Evidentemente v'ha qui la presenza dell'alcali, che reagendo sullo stagno il rende elettro-positivo per modo che esso valga a vincere l'affinità dell'ossigeno pel piombo ed ossidarsi a suo dispendio (2). Se l'esperienza si eseguisce in piccolo, il risultamento dovrà essere che per 2 eq. di litargirio si ossiderà 1 eq. di stagno, giusta l'equazione $2(PbO)+Sn=2Pb+SnO^2$. L'autore sciolse 9 chil. di soda caustica idratata in una quantità d'acqua sufficiente perchè la soluzione segnasse 20° all'areometro di Baumé; vi aggiunse 13 chil. di stagno

(1) *Technologiste* 1847, p. 464.

(2) Rammentisi che una soluzione concentrata di potassa, reagendo sullo stagno metallico, determina la scomposizione dell'acqua, con produzione di stannato di soda e svolgimento d'idrogeno (§ 822).

granulato e 56 chil. di litargirio (1 eq. e $^1/_2$ di soda, 1 eq. di stagno, 2 eq. di litargirio). Fece bollire il miscuglio per parecchie ore: lo stagno si disciolse compiutamente; il piombo si precipitò sotto forma di masse spesse sopra lo stagno. La precipitazione del piombo sullo stagno granulato può essere d'ostacolo al compimento della reazione. Per evitare questo inconveniente l'autore suggerisce l'agitazione dello stagno entro il liquido alcalino bollente col litargirio; così a misura che il piombo si precipita si distacca dallo stagno, la cui superficie resta perciò costantemente scoperta.

§ **1791.** — Un procedimento analogo al precedente fu seguìto da Häffely di Manchester (1). Egli fa bollire una soluzione di soda caustica con litargirio e stagno in granaglia. Lo stagno si discioglie ed il piombo riesce revivificato. Separata la soluzione dal piombo ridotto egli la evapora fino alla densità =1,3. Si separano durante l'evaporazione cristalli perlati di stannato di soda a 3 eq. d'acqua ($NaO,SnO^2 + 3HO$). Se il liquido così concentrato si lascia a sè, i cristalli suddetti si ridisciolgono: il liquido, che ha allora densità =1,25 —1,35, abbandona col riposo cristalli di stannato di soda con 8 eq. d'acqua.

L'autore osservò, cosa che fu già accennata dal sig. Brown, che il piombo precipitato dallo stagno, diviso quale è, trovasi grandemente disposto all'ossidazione. Se pertanto, separato dalla soluzione di stannato, lo si lava, quindi lo si asciuga, poi si scalda all'aria, ad esempio sopra una lastra di ferro, esso non tarda ad ossidarsi e convertirsi in litargirio. Egualmente l'ossido così ottenuto è grandemente diviso, e si presta mirabilmente alla produzione di nuovo stannato. Così una quantità determinata di litargirio, per successive riduzioni ed ossidazioni, può servire alla preparazione di quantità indeterminata di stannato.

Inoltre il piombo ridotto lasciato, dopo lavatura, ed ancora umido, in contatto dell'aria, si ossida, e l'ossido idratato che si genera si converte assai prontamente in carbonato (cerusa). Sarebbe questa una maniera conveniente di procedere per convertire il detto piombo in un prodotto commerciale (2).

(1) *Technologiste* 1857, p. 416.

(2) Non è a dirsi che alla soda caustica si potrebbe sostituire la potassa: si otterrebbe stannato di potassa, applicabile agli usi dello stannato di soda, ma meno economico.

§ 1792. — **Modo di trarre partito dei ritagli di latta.** — La reazione menzionata nei paragrafi precedenti venne applicata dal signor Schunck (1) allo scopo di trarre dalla latta in ritagli, quali si rinvengono nelle officine dei lattai, e che come inutili si gettano, e dalla latta vecchia e corrosa per ossidazione, lo stagno ed il ferro in prodotti utili alle arti.

Facciasi bollire una soluzione di piombito di soda (§ 860) con ritagli di latta, si avrà precipitazione di piombo ridotto; lo stagno sarà convertito in stannato di soda che si rinverrà sciolto nell'acqua. Colla lavatura si potrà separare il piombo precipitato dal ferro messo a nudo e privato interamente di stagno.

Una egual reazione si ottiene per mezzo d'un cromato alcalino. Facciasi bollire soluzione d'un cromato alcalino, ad esempio di cromato di potassa, con addizione di potassa caustica, in contatto con ritagli di latta: si avrà riduzione dell'acido cromico in ossido di cromo; formazione di stannato di potassa (2); isolamento del ferro; l'ossido di cromo si potrà separare colle lavature dal ferro (3). Quanto agli stannati di soda e potassa, ella è cosa evidente che si potranno impiegare nelle arti. Quanto al ferro isolato nel modo anzidetto, l'autore ne riempie cilindri di lastra di ferro, nei quali i ritagli si comprimono perchè vengano, quanto è possibile, a reciproco contatto: i cilindri si portano in un forno a riverbero, e vi si scaldano al bollore, quindi si lavorano al maglio od ai cilindri; se ne ottiene così un ferro in barre.

(1) *Technologiste* 1849, p. 178.

(2) $4CrO^3 + 3Sn = 2Cr^2O^3 + 3SnO^2$.

(3) L'autore propone ancora, come mezzo molto acconcio a separare lo stagno dalla latta, l'impiego di un polisolfuro alcalino. Egli sceglie il persolfuro di sodio ottenuto col fondere insieme carbonato di soda e solfo, ovvero col far bollire soluzione di soda caustica con solfo in eccedenza. Se in una soluzione di persolfuro di sodio bollente, o solo calda, si tengano immersi ritagli di latta, si avrà conversione dello stagno in solfuro, il quale si unirà al solfuro di sodio e si convertirà in solfostannato di solfuro di sodio, solubile. Il ferro sarà privato interamente di stagno. Il solfostannato, evaporato convenientemente, fornisce cristalli, i quali seccati si calcinano in contatto dell'aria. Il residuo (ossido di stagno misto a solfuro) si fonde in forno a riverbero con carbonato di soda e carbone. Lo stagno si riduce. Le scorie contengono solfuro di sodio; esse possono farsi reagire con nuovo solfo; il solfuro ottenuto si destina alla separazione dello stagno da altri ritagli di latta.

Dallo stannato di soda l'autore propone di estrarre lo stagno, calcinandolo (secco) con carbone in un forno a riverbero: si riduce lo stagno; le scorie sono di carbonato di soda, che si può impiegare per ottenere un nuovo liscivio caustico, con cui preparare nuovo stannato, facendolo reagire con altri ritagli di latta e litargirio, ecc., come fu detto (1).

§ 1793. — **Determinazione dello stagno.** — La proprietà di cui gode lo stagno di ossidarsi per l'azione dell'acido nitrico, e convertirsi in acido stannico insolubile nell'acqua e negli acidi, è quella su cui poggia il più comune procedimento per determinare la proporzione di questo metallo, e per la sua separazione dagli altri molti metalli i cui ossidi si combinano coll'acido nitrico formando nitrati solubili, quali sono manganese, zinco, ferro, cobalto, niccolo, e tra i metalli, dei quali ancora dobbiamo tener discorso, piombo, rame, ecc. L'acido stannico, separato per filtrazione dalla soluzione nitrica, si raccoglie sopra d'un filtro, e sovr'esso si lava accuratamente: si secca il filtro, poi si brucia in un crogiuolino di porcellana, avvertendo che l'aria affluisca liberamente alla cavità del medesimo, perchè non avvenga riduzione dello stagno: evitasi eziandio questo inconveniente coll'aggiungere all'ossido di stagno qualche gocciola di acido nitrico (2). L'ossido di stagno (SnO^2) così conseguito, contiene 78,61 % di stagno metallico.

Quando si avesse lo stagno in una soluzione allo stato di cloruro, lo si potrebbe convertire in biossido, aggiungendo alla soluzione acido nitrico quanto basta per iscomporre il cloruro: evaporando

(1) Per estrarre lo stagno dai ritagli di latta o ferro stagnato suggerì il signor Parkes parecchi mezzi: l'uso dell'acido solforico concentrato; del solfato di sesquiossido di ferro; del percloruro di ferro, del mercurio, ecc. I procedimenti da lui consigliati saranno in alcune circostanze applicabili e di qualche pratica utilità. — *Technologiste* 1858, p. 341.

(2) Giova, per evitare la riduzione dello stagno, portare il filtro ben secco sopra il crogiuolo, capovolgervelo, e fregarlo leggermente, per far cadere nel crogiuolo l'ossido che se ne distacca. Il filtro si divide colle forbici in 10 o 12 frazioni, le quali si portano sul coperchio del crogiuolo che si arroventa sulla fiamma della lampada a spirito: la carta arde facilmente, e l'afflusso dell'aria impedisce la riduzione dello stagno che vi fosse aderente. Si uniscono le ceneri del filtro al biossido di stagno contenuto nel crogiuolo, ed insieme con esso si calcinano e si pesano.

quindi a secco il miscuglio si avrebbe l'ossido di stagno reso insolubile, e di cui si determinerebbe la quantità con la pesata.

Dai metalli non precipitabili dall'acido solfidrico si può lo stagno separare col mezzo di questo reagente: esso si precipita dai sali di protossido di stagno in protosolfuro, bruno, insolubile nell'acqua e negli acidi allungati con acqua: dalle soluzioni di sali a base di biossido, se ne precipita in bisolfuro di colore giallo-chiaro, che coll'essiccamento prende una tinta scura: è questo precipitato alquanto solubile in eccedenza d'acido solfidrico; questi due precipitati, scaldati per lungo tempo in contatto dell'aria, si convertono in biossido di stagno. La calcinazione con alquanto acido nitrico rende più pronta la trasformazione dei solfuri di stagno in biossido. Stagno e cadmio si separano col mezzo dell'acido nitrico. Se ambidue i metalli si avessero precipitati in solfuri contemporaneamente, si separeranno l'uno dall'altro trattando i due solfuri con acido nitrico concentrato; il cadmio si disciogliererebbe; lo stagno si convertirebbe in biossido insolubile.

Piombo.

§ **1794**. — Ai §§ 852 e seguenti dicemmo assai distesamente del piombo e dei suoi composti, tra i quali accennammo specialmente quelli che sono forniti dal regno minerale, e dai quali si estrae il piombo metallico.

§ **1795**. — **Estrazione del piombo dal carbonato.** — Fra i minerali piombiferi, quello da cui col mezzo di più semplici operazioni si estrae il piombo metallico, è il carbonato di piombo o cerusa naturale (§ 875). Si comprende in fatti bastare all'uopo che lo si sottoponga all'influenza del calore in contatto con una materia riducente perchè il piombo ne venga isolato. Il calore di per sè ne scaccerebbe l'acido carbonico: il residuo litargirio non esige che la sottrazione dell'ossigeno per fornire il metallo. Ad eliminare la matrice usasi un fondente.

In Inghilterra usansi, per i minerali di carbonato di piombo, forni a riverbero con camino alquanto alto: sul suolo di questi si pone il minerale misto con coke frantumato; copresi lo strato con scorie

di precedenti operazioni: spingesi il fuoco rapidamente in modo da ridurre il piombo, che per mezzo d'un canale si conduce in un serbatoio fuori del forno.

Usasi in altri luoghi trattare il carbonato di piombo al forno a manica in mescolanza con carbonato di calce e con scorie d'affinamento del ferro.

§ 1796. — **Estrazione del piombo dalla galena.** — I procedimenti coi quali si ricava, dalla galena o solfuro di piombo naturale, il piombo metallico, poggiano sopra fatti che già esponemmo ai §§ 869 e seguenti, ed al § 882; essi possono ridursi a tre classi:

1ª *Classe.* — Torrefazione del minerale, spinta solo a tal punto che una parte del solfuro sia convertita in solfato ed in litargirio: si determina la reazione tra questi due prodotti ed il solfuro superstite, il che ha per effetto la riduzione del piombo e lo svolgimento dell'acido solforoso.

2ª *Classe.* — Torrefazione spinta all'ultimo segno possibile, quindi riduzione del piombo col mezzo del carbone.

3ª *Classe.* — Desolfurazione del minerale crudo, o solo parzialmente torrefatto, mediante il ferro.

1° I metodi riferibili alla 1ª classe si applicano a minerali capaci di fornire almeno 50 % di piombo. Si eseguiscono in forni a riverbero, nei quali si sottopone dapprima il minerale alla torrefazione, quindi alla riduzione.

Il minerale è ridotto a slicco (1) col mezzo di triturazione e lava-

(1) Diciamo *slicco* (*schlich* dei Tedeschi e dei Francesi) un minerale metallifero, ridotto a polvere più o meno tenue, e separato per mezzo della lavatura dalla matrice che lo accompagna nella vena. Non crediamo opportuno stenderci nel descrivere i procedimenti coi quali si eseguisce questa preparazione tutta meccanica dei minerali; se ne rinverrà la descrizione in tutti i trattati di Metallurgia. Diremo solo che per tale oggetto si comincia dal triturare i minerali e ridurli in polvere, il che si fa con macchine diverse, ora cioè con grossi e potenti cilindri giranti che rompono e frantumano la vena, ora con peste analoghe, nella loro forma, a quelle che abbiamo descritte parlando della fabbricazione della polvere da guerra (§ 1336). Le teste dei pestelli sono di ferraccio; esse cadono sul minerale collocato in un truogolo, di cui il fondo è formato da una robusta lastra di ferro, che è appoggiata da una trave orizzontale fissa su d'un sostegno in muratura: nel truogolo giunge continuamente una corrente d'acqua, la quale seco trascina il minerale diviso e la matrice. La separazione di quello da questa si fa per mezzo di una operazione

tura; operazioni per le quali la massima parte delle materie silicee e terrose si elimina: il tenore del minerale si porta così a 70 % all'incirca.

Il forno a riverbero di cui fassi uso più comunemente in Inghilterra (Paese di Galles o Flintshire) è rappresentato dalle figure 538 e 539. Il suolo A'A di questo forno ha lunghezza di m. 2,50 incirca, larghezza m. 1,80 (1): esso è formato di scorie provenienti da operazioni precedenti, che ancora molli e pastose si prestano ad essere compresse ed appianate convenientemente; nella sua parte centrale il suolo è depresso in B; ne risulta pertanto una specie di cavità in cui si accumula il piombo mentre si liquefà: oltracciò questa parte del forno è ancora inclinata dolcemente verso un foro di scolo che è praticato all'un dei lati, e che corrisponde ad un serbatoio G o pentola di ferraccio, in cui a tempo opportuno fassi fluire il piombo ridotto. F è la graticola su cui si fa il fuoco; essa è separata dall'area del forno per mezzo d'un muricciuolo (*autel*) alto circa 30 centim. e largo 60. Il vôlto che sovrasta al forno s'innalza di 35 centim. incirca dal livello del suolo verso il focolare, poi va abbassandosi rapidamente verso l'altro estremo del forno da cui più non dista che di 15 cent.

di levigazione sopra tavole od entro casse, nelle quali la materia divisa si diluisce con acqua, con cui si agita; le materie più dense (il minerale) sono quelle che meno facilmente sono trascinate dall'acqua, mentre le meno dense (la matrice) stanno più lungo tempo sospese, e seguono la corrente dell'acqua, quando questa si rinnovi per filo continuato negli apparecchi di lavatura. Si favorisce questa separazione dando agli apparecchi accennati varie forme, per lo più di tavole inclinate, sulle quali la materia da lavarsi viene lambita dall'acqua. Alle tavole s'imprime un movimento di scossa che favorisce il separarsi della matrice dal minerale. Le acque di lavatura depongono ancora una parte del minerale utile, che per la grande sua tenuità venne da esse trascinata; ne risultano depositi in forma di fanghiglia, che diconsi *schlamm* con nome d'origine tedesca, ed adottato anche dai Francesi nel linguaggio metallurgico. La disposizione degli apparecchi di lavatura devesi variare secondo che la differenza di densità tra il minerale e la matrice è più o meno ragguardevole: spesso anche avviene che debbasi rinunciare alle lavature ed alla preparazione dello slicco, quando cioè la densità della matrice troppo sia vicina a quella del minerale, nel qual caso la lavatura cagionerebbe troppa perdita.

(1) Talvolta a questi forni si dà dimensione in larghezza pressochè eguale alla lunghezza. Gli angoli essendo smussati l'area del forno riesce allora quasi un ottagono con quattro lati maggiori e quattro minori. La capacità del suolo riesce in tal caso più grande.

La sua maggior distanza dalla parte escavata del suolo è di 60 cent. incirca. All'estremo opposto alla graticola v'ha l'apertura C, per la

Fig. 538



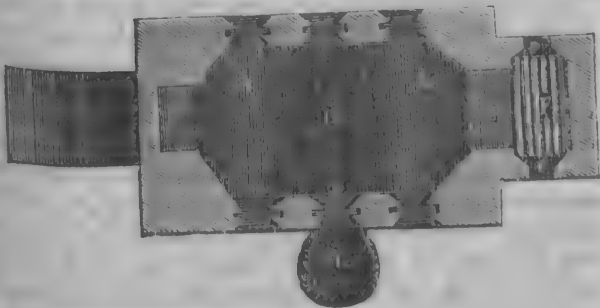


Fig. 539

quale il forno comunica con un alto camino, destinato a trascinare fuori dell'officina i vapori di piombo che si svolgono durante il lavoro. La comunicazione col camino non si fa direttamente, ma per mezzo d'un canale coperto di tegole piane cementate insieme con argilla refrattaria, le quali perciò possono rimoversi e riporre in sito, e ciò

coll'intendimento di togliere dal detto canale l'ossido di piombo che è trascinato insieme coll'aria bruciata, e che vi si condensa (1). Sul vôlto del forno è praticata un'apertura munita di tramoggia T, e d'un registro con cui questa si chiude; in essa tiensi una carica di slicco pronta a farsi discendere nel forno, al che basta tirare orizzontalmente il registro. In ciascuno dei due lati del forno sono praticate tre aperture *ooo*; esse hanno un'ampiezza di 20 centim. per 28, e chiudonsi con lastre di ferro, che possono togliersi quando ne occorre il bisogno, vuoi per lavorare la carica nel forno, vuoi per fornire all'area di questo una corrente d'aria. Le porte PP servono al caricare la graticola. Il combustibile che si adopera è il litantrace. Il suolo del forno è sostenuto da un arco a cui si può discendere per una scala; l'aria che vi circola, e che penetra pure nel muricciuolo di separazione tra il focolare ed il forno, ne impedisce il troppo riscaldamento.

Terminata una operazione, ed estratto tutto il piombo ch'essa ha fornito, tolte pure le scorie, si trae il registro di cui è munita la tramoggia T, sicchè una nuova carica viene a cadere sul suolo del forno. La quantità di minerale che si lavora in ogni operazione varia secondo le dimensioni del forno; essa oscilla da 600 a 1000 e 1200 chilogr. Tosto che lo slicco cadde sul suolo un lavorante si adopera a stenderlo regolarmente con un riavolo di ferro sulla superficie del suolo: chiudesi il registro della tramoggia, e chiudonsi pure le porte laterali del forno; solo di quando in quando il lavorante smuove il minerale, per esporne nuove superficie all'azione dell'aria, che sempre penetra nel forno tra le porte di ferro e le aperture alle quali esse sono imperfettamente applicate. Durante le prime due ore di lavoro poco combustibile si pone sulla graticola; la torrefazione non ha bisogno di calore molto intenso: essa si effettua specialmente per mezzo del calore radiante dalle pareti del forno, ancora rovente per l'operazione precedente. Spirate le due ore di torre-

(1) Per raccogliere questo prodotto usasi nelle grandi officine di collocare parecchi forni parallelamente gli uni agli altri, e farli comunicare tutti con un medesimo canale sotterraneo, che prima d'imboccare il camino principale si dilata in una camera di condensazione, in cui l'ossido di piombo più facilmente si riunisce per la scemata rapidità della corrente dell'aria e pel raffreddamento. Le materie condensate consistono essenzialmente in ossido di piombo, che se ne può estrarre: se la galena è argentifera, esse contengono pure sensibili proporzioni d'argento.

fazione, il fonditore apre due delle porte *oo*, le più lontane dal focolare, e getta nel forno scorie ricche di piombo, che si ricavarono nella operazione precedente dalla superficie del piombo ridotto raccolto nel vaso G; nel medesimo tempo un aiutante introduce una specie di pala (*paddle* degl'Inglesi) per una delle porte dal lato opposto a quella per la quale lavora il capo fonditore, e rivolge e rimescola il minerale già torrefatto. Dopo un breve tempo già trovasi raccolto alquanto piombo metallico nella parte concava del suolo, ed aperto il canale di scolo, lo si fa fluire nel recipiente G. Poi si ricomincia a rimescolare la carica, come dicemmo precedentemente. Dassi a questo punto maggiore gagliardia al tirante del forno, e si aggiunge alquanto combustibile sulla graticola, sicchè l'interno del forno si trovi prontamente portato a calore rosso scuro; la materia comincia ad entrare in fusione e cola verso la parte centrale del suolo, dove si accumulerebbe in totalità; ad impedire che ciò avvenga il fonditore lavora con un riavolo, spingendo la materia stessa di contro al muricciuolo che separa il focolare dal forno, e la distende in istrato uniforme; gettasi una piccola quantità di calce viva sul bagno di piombo metallico, il quale comincia ad accumularsi nel mezzo del forno; poi, dopo qualche tempo, si ricomincia il rimescolamento col mezzo del riavolo: il fonditore lavora frattanto con un grosso rastello, spinge le scorie che si formano di contro al muricciuolo summenzionato: apronsi le porte per breve tempo; il metallo ridotto, che era stato trascinato colle scorie, cola nel mezzo del forno (1). Dopo tre ore e mezzo dassi libero campo alla corrente d'aria aprendo interamente il registro di cui è munito il camino del forno, e sulla graticola si aggiunge abbondante combustibile: chiudonsi tutte le porte, e si lascia il forno a sè per tre quarti d'ora. Dopo quattro ore dal caricamento, apronsi nuovamente le porte, ed un aiutante rimescola nuovamente la massa fusa per agevolare la discesa del piombo nella parte concava del suolo; ed ancora si spingono verso una parte le scorie che coprono il bagno metallico; nuova aggiunta ora si fa di poca calce viva, e ciò per isolare alquanto ossido di piombo, e per dare nel medesimo tempo maggior consistenza alle scorie e poterne più facilmente sgombrare il bagno metallico. A

(1) Reputasi che il momentaneo raffreddamento del forno faciliti la separazione del piombo dalle scorie.

questo segno si accresce il fuoco, si getta alquanta polvere di carbone entro il forno, e si chiudono nuovamente le porte, e così si lascia il forno operare per 40 minuti; dopo del che il piombo trovasi ridotto, ed aperte nuovamente le porte e sgombrato il foro di scolo, lo si fa fluire nel serbatoio adiacente al forno. Alle scorie si aggiunge ancora alquanta calce, sicchè esse s'inspessiscono e vengono estratte dal forno. Il piombo estratto e raccolto nel vaso G è gettato entro stampi. Il tempo necessario all'intero lavoro di una carica oscilla da 5 ore a 7 $^1/_2$. La quantità di combustibile varia secondo la fusibilità maggiore o minore del minerale e secondo le dimensioni del forno. Nelle officine di Holywell per una tonnellata di minerale (1016 chil.) si consumano 10 quintali di carbon fossile (508 chil.). In altre officine del Yorkshire per ogni tonnellata di minerale non si consumano che 7 $^1/_2$ quintali di carbone (381 chil.) (1).

Dalla descrizione di questa operazione risulta potersi essa dividere in due periodi distinti: nel primo il minerale scaldato solo modicamente ed in una corrente d'aria, e smosso di quando in quando, soffre ossidazione parziale, per la quale esso si converte in parte in protossido, in parte in solfato di piombo: una parte di galena rimane indecomposta: questo primo periodo è accompagnato da svolgimento d'acido solforoso. Nel secondo periodo si determina per più forte riscaldamento la reazione dell'ossido e del solfato sopra il solfuro, onde nuovo svolgimento d'acido solforoso e separazione del piombo. Per questa ragione il procedimento che abbiamo descritto dicesi *metodo per reazione*. I raffreddamenti successivi, che si promuovono dall'operaio durante l'operazione, hanno per oggetto di rendere la massa fusa alquanto più pastosa e coerente, sicchè essa possa più facilmente rompersi col riavolo, ed esporsi all'azione ossidante dell'aria: l'ispessimento delle scorie coll'addizione della calce facilita la separazione del piombo ridotto. La calce inoltre può sottrarre solfo dal solfuro non iscomposto ed isolarne il piombo; l'addizione del carbone in polviscolo può favorire la riduzione del piombo dall'ossido: essa inoltre protegge il piombo ridotto dal contatto dell'aria atmosferica.

I riavoli di ferro coi quali si lavora la galena durante la riduzione, trovansi rapidamente corrosi; e ciò perchè il ferro scompone il sol-

(1) Phillips, op cit.

furo di piombo: esso concorre, tuttochè accidentalmente, alla riduzione.

§ 1797. — Il piombo che si ricava coll'operazione descritta contiene metalli stranieri; esso è per lo più argentifero. Quanto all'estrarne l'argento descriveremo a suo tempo le operazioni che a tal uopo si praticano. Per toglierne gli altri metalli, quali sono l'antimonio, lo stagno, il rame, ecc., procedesi nelle officine inglesi alla seguente operazione che dicesi *raffinamento* (1). Essa consiste nel riscaldare il piombo greggio in un forno a riverbero, e determinarne una ossidazione parziale, la quale aggredisce specialmente i metalli stranieri; gli ossidi, accompagnati da alquanto ossido di piombo generatosi contemporaneamente, si rimuovono.

Il forno in cui si eseguisce il raffinamento è rappresentato dalle figure 540 e 541. Il suolo AB è un'ampia coppa di ferro, lunga 3

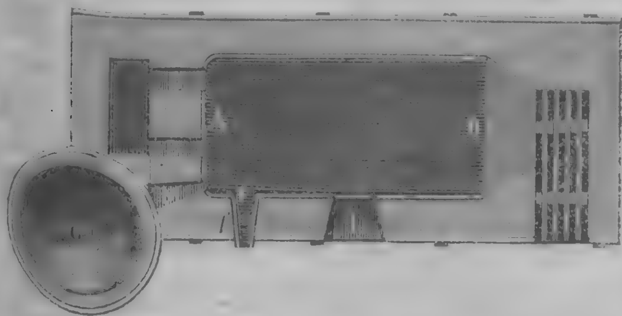


Fig. 540

metri, larga metri 1,50, profonda 20 cent. al suo estremo B, e 22 in 23 cent. all'estremo A. Questa inclinazione del piano che costituisce il suolo del forno fa sì che il piombo fuso si raccolga verso l'estremo A, dove trovasi praticata l'apertura F, che è un canale di scolo mercè cui il piombo fuso fassi, dopo il raffinamento, fluire entro

(1) Questa operazione trovano gl'Inglesi necessaria quando lavorano galene straniere, specialmente provenienti di Spagna. Il raffinamento non osta all'ulteriore lavoro del piombo per l'estrazione dell'argento quando esso ne contenga proporzione bastevole per suggerire questa operazione.

caldaie di ferro. Durante il raffinamento tiensi chiusa quest'apertura con un registro *f*. La caldaia AB è sostenuta da un piano robusto



Fig. 541

fatto con mattoni, su cui si fece un letto di sabbia, mercè cui la pressione esercitata dal piombo, di cui il forno si carica, riesce equabilmente distribuita. Il vôlto del forno è basso assai, e sta sul livello della caldaia solo di 15 cent. all'estremo A, e si solleva sull'estremo B di 45 in 46 centimetri: EE sono i canali pei quali l'aria bruciata si conduce nel camino; D è la graticola, G è un grande serbatoio di ferraccio di forma emisferica, collocato sopra un focolare suo proprio, ed in cui si pone piombo crudo, e si fonde, per essere quindi versato nel forno a riverbero per mezzo del canale M, fatto a modo di doccia, e che, fatta la carica, tiensi chiuso col mezzo d'una lastra di ferro a modo di registro. Il muricciuolo che separa la graticola dall'area del forno è largo 68 cent. incirca, e si solleva di 20 cent. sugli orli della caldaia di ferro. La graticola ha m. 1,52 incirca di lunghezza e m. 0,45 di larghezza.

La carica che in tal forno si pone a raffinarsi è di 6 a 8 tonnellate (da 6096 a 8128 chil.). Prima che s'introduca il piombo nel forno, si chiude l'apertura *f* col registro, dietro cui si pone ancora un mattone refrattario che si cementa per mezzo di ceneri d'ossa impastate con acqua. Tanto il mattone che la lastra di ferro sono intagliati alla loro parte inferiore in modo da presentare un foro che deve poi servire a far uscire il piombo dalla caldaia. Si comincia dallo scaldare il forno a rosso incipiente, poi vi s'introduce il piombo fuso, e cominciasi la calcinazione. Si forma tosto sul bagno metallico una schiuma granosa, spessa, che sovente si rimuove operando per la porta di lavoro

col mezzo d'un riavolo, così che la superficie del piombo si tiene sempre monda e scoperta. Così si continua per lungo tempo. Per i piombi meno impuri basta talvolta che la ossidazione si faccia per 12 ore; per altri piombi riesce talvolta necessario che essa si protragga per tre o quattro settimane consecutive: si riconosce essere il piombo condotto a sufficiente purezza quando, presane una piccola porzione e colatala in uno stampo, vedesi col raffreddamento mostrarsi sulla sua superficie manifesti indizii di cristallizzazione. Tosto che questo segno si mostra apresi il canale F e si fa fluire il piombo liquido in un recipiente, da cui poi si versa entro gli stampi (1).

§ 1798. — Nell'operazione descritta al § 1796 si ottengono scorie le quali rappresentano da 18 a 20 % del minerale lavorato, e contengono 30 % di piombo ed anche di più. Per estrarne il piombo si trattano esse in un forno a manica molto basso, che è rappresentato dalle figure 542 e 543: A è il corpo del forno, a cui fornisce l'aria un portavento che s'introduce nell'apertura conica O; esso è formato

(1) I signori Pontifex e Glassford propongono di raffinare il piombo greggio, contenente specialmente antimonio, nel seguente modo:

Fondesi il piombo in un forno a riverbero, e si abbandona all'ossidazione per alcune ore, come praticasi nell'affinamento che abbiam descritto, schiumandolo dalle scorie che vi si formano, quindi lo si agita e si rimescola, poi vi si spande sopra un miscuglio alcalino con cui l'ossido d'antimonio possa facilmente combinarsi; pel piombo contenente da 5 a 15 0|0 d'antimonio il misto si compone di

Nitrato di soda	5 parti
Soda greggia	4 »
Calce caustica	4 »

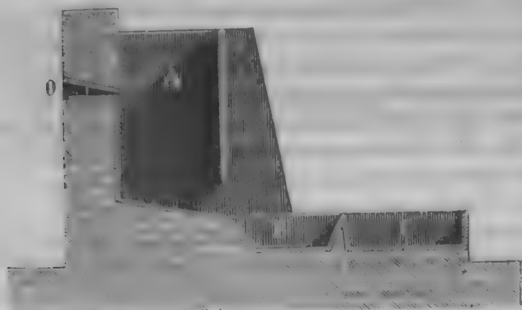
Per un piombo che non contenga che 2 o 3 0|0 d'antimonio, e da 1/2 ad 1 1/2 di silice, usasi un miscuglio di parti eguali di soda e di calce caustica. La calce vuole essere nei due casi bagnata con acqua e convertita in idrato.

L'uno e l'altro dei due miscugli si stende sul piombo già schiumato, ed in istrato uniforme di 1/2 od 1 chil.; poi chiudonsi le porte e solo si aprono di quando in quando per osservare come proceda la formazione della crosta, la quale proviene dall'ossidazione dell'antimonio che insieme a piccola proporzione di piombo si unisce alle basi alcaline reagenti. Pochi minuti bastano perchè si renda il piombo perfettamente affinato, il che d'altronde si riconosce prendendone di quando in quando qualche porzione ed esplorandone le qualità di malleabilità e duttilità.

Le schiumature e le scorie possono ancora lavorarsi per l'estrazione dell'antimonio e del piombo. V. *Technologiste* 1855, pag. 403.

di lastre di ferro, ed è alto m. 0,90, ha internamente larghezza m. 0,67 e lunghezza m. 0,87. Il suolo di questo forno è formato di

Fig. 542



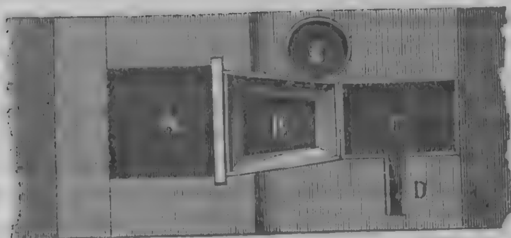


Fig. 543

una lastra di ferraccio, leggermente inclinata verso un bacino B, in cui durante il lavoro si accumula la materia fusa fornita dal forno; questa si divide in due strati, il piombo che si raccoglie nel fondo, e mercè un canale cola nella caldaia E di ferraccio che tiensi calda con un poco di fuoco; le scorie che traboccano dall'orlo della cavità B colano nel bacino C, in cui fassi circolare acqua fredda che ne esce pel canaletto D. Le scorie, raffreddate rapidamente, si rendono fragili, sicchè facile riesce il polverizzarle e l'estrarne i granelli di piombo che rimasero con esse trascinati. Le scorie si fondono in co-

siffatto forno miste con coke, e coll'addizione talvolta di alquanta calce (1).

§ 1799. — Il metodo che abbiamo descritto si modifica in diverse maniere, sia quanto alle dimensioni dei forni, sia quanto all'impiego di fondenti, secondo le diverse maniere di minerali, e la presenza di varie materie che possono accompagnarli. Così a Bleyberg usasi pure un forno a riverbero, in cui si eseguiscono tre operazioni distinte e successive: 1° *la torrefazione* del minerale che si fa a calore rosso scuro, smuovendo di quando in quando il minerale; a questa operazione che dura 2 ore incirca per una carica di 210 a 214 chilogr. di slicco succede, 2ª *la reazione* (*brassage*) (2), nella quale la materia già fatta pastosa, e già convertita in un misto di solfuro, solfato ed ossido di piombo, si assoggetta a più elevata temperatura, mentre l'operaio la lavora frequentemente col riavolo, ora stendendola sul suolo del forno, ora accumulandola nel mezzo di questo: durante questo periodo buona parte del piombo si riduce e cola fuori del forno in un serbatoio od in uno stampo (3); la 3ª operazione si fa seguire a due cariche successivamente trattate come fu detto; essa dicesi *ressuage*, e noi la chiameremo *riduzione*; essa infatti consiste nel ridurre per mezzo del carbone, ed a temperatura elevata, il piombo che trovasi allo stato d'ossido e d'ossisolfuro nelle scorie: per ciò le scorie di due operazioni, che per *reazione* più non darebbero piombo, si scaldano fortemente nel medesimo forno, poi vi si aggiunge e mesce alquanto carbone acceso che prendesi nel focolare stesso del forno, e talvolta qualche pezzo di legno acceso: la ridu-

(1) In un'officina presso Bristol, in un forno come il descritto, si fondono in ogni settimana 320 quint. o 16000 chilogr. in circa di residui o scorie dei forni, contenenti 37 0/0 di piombo, e se ne ricavano quint. 116 o 5600 chil. in circa di piombo, coll'impiego di 104 quint. di coke o 5200 chil. Vedi Muspratt, op. cit., vol. III, p. 444.

(2) Il verbo *brasser* dei Francesi esprime agitare fortemente e continuamente una massa pastosa con uno strumento, ed a forza di braccio. Abbiamo creduto sostituire la parola *reazione* alla francese *brassage*, perchè quella esprime il fatto chimico che accompagna il secondo periodo del lavoro, e perchè la parola *brassage* non troverebbe a nostra conoscenza una corrispondente nel nostro idioma.

(3) Terminata una prima operazione di torrefazione e di reazione, si tolgono le scorie dal forno; e si rinnova la carica di slicco che si lavora in modo eguale a quello che fu descritto. Le due operazioni durano in tutto 15 ore.

zione non tarda a mostrarsi, ed il piombo cola sul suolo; durante questo tempo si tengono chiuse le porte perchè l'aria non abbia accesso. Quando cessa la riduzione del piombo, stendesi la materia sul suolo del forno, perchè l'ossisolfuro si ossidi ancora, poi si rinnova l'addizione del carbone, ed il riscaldamento forte del miscuglio, ecc. Queste alternative di ossidazione e di riduzione si ripetono parecchie volte, e durano cumulativamente 7 ore; allo spirare di questo tempo rimangono nel forno scorie povere, le quali si triturano e si lavano per estrarne uno slicco, che si lavora in operazioni successive.

Il primo periodo, ossia la torrefazione, riesce più facile quando il minerale (solfuro di piombo) trovasi misto con una più o meno ragguardevole proporzione di carbonato di piombo. Tale è il caso che si avvera nelle officine del Derbyshire (1), nelle quali usasi un forno a riverbero analogo a quello che descrivemmo al § 1796, nel quale la carica non è che di 800 ad 850 chil., che si rinnova quattro volte nelle ventiquattro ore: la torrefazione è breve; nel periodo della reazione si aggiunge, se è opportuno, alla carica torrefatta un misto di carbonato di calce e di fluoruro di calcio, che opera come fondente: si ottengono scorie povere che si rigettano, e scorie ricche (contenenti 28 % di piombo) che si lavorano al forno a manica.

Al forno unico impiegato nelle officine accennate si sostituì, ora fanno alcuni anni, nella fonderia di Conflans (Albertville) in Savoia, un forno a doppio suolo, o, in altri termini, due forni a riverbero, l'uno di seguito all'altro, dei quali il primo, che riceve la fiamma direttamente dal focolare, serve all'operazione della *reazione* e della riduzione del piombo; il secondo, che riceve il calore perduto del precedente, serve alla torrefazione dello slicco. In un forno di questa natura il lavoro riesce più uniforme e continuato con notevole risparmio di combustibile (legno) (2).

§ **1800**. — 2ª *Categoria*. — Procedimenti nei quali il minerale viene torrefatto tanto compiutamente quanto è possibile, quindi si riduce entro forni a manica od in bassi forni fusorii (detti *demi-hauts*

(1) È questo pure il caso in cui si trova il minerale di Monteponi in Sardegna, e in cui il solfuro di piombo si trova mescolato con carbonato e solfato di piombo, e perciò già disposto alla *reazione*.

(2) Questa innovazione è dovuta al sig. Replat, che fu per lungo tempo direttore di quella fonderia, la quale era in allora stabilimento del governo Sardo.

fourneaux dai Francesi, *krummhöfen* dai Tedeschi). Distruggesi pertanto in questi procedimenti, per quanto è possibile, il solfuro di piombo, e cercasi di giungere a tal segno che il minerale si converta per intero in un miscuglio di litargirio e di solfato di piombo.

Sceglieremo ad esempio il lavoro della galena che si segue nel basso Hartz.

Il minerale, che non è molto ricco, è sottoposto ad una torrefazione. Questa operazione si eseguisce talvolta in mucchi, talaltra in forni a riverbero. La riduzione si eseguisce in un forno detto *piccolo forno fusorio (demi-haut fourneau)*, la cui forma si può scorgere nella figura 544: A è il corpo del forno, *no* ne è la bocca, *ghik* ne

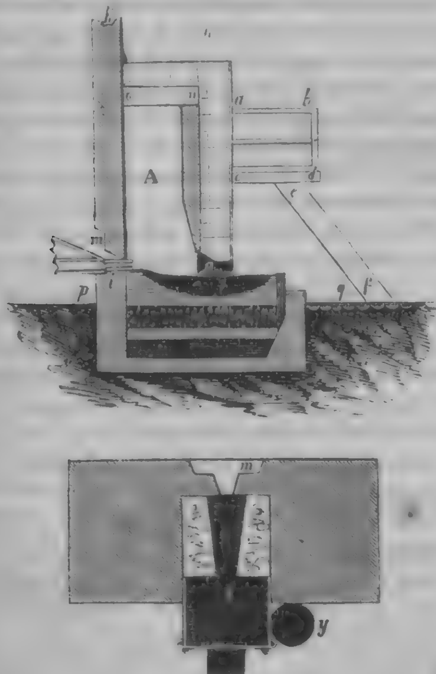


Fig. 544

sono le pareti, *abcd* è una specie di balcone che corre lungo la faccia

anteriore del forno, a cui si ascende per mezzo d'una scala *e f*; *m* è un ugello a cui forniscono l'aria due mantici operanti in modo analogo a quello dei forni che descrivemmo al § 1719; *p q* è il suolo dell'officina. Il fondo, o crogiuolo, è formato dal basso in alto da, 1° e 2°, due strati di mattoni, nei quali si praticano canali di disseccamento, ossia vani per la cui cavità può circolare l'aria; 3° uno strato di scorie rotte e battute; 4° uno strato d'argilla battuta; 5° uno strato di *brasca*, miscuglio di una parte d'argilla e due parti di carbone pesto, a cui si dà la forma concava rappresentata dalla figura, onde ne risulta una cavità *l*, in cui la materia fusa si raccoglie. Questa cavità comunica mercè un canale con un serbatoio *y*, in cui si raduna il piombo fuso, mentre le scorie colano oltrepassando gli orli del crogiuolo *l*, e cadono sul suolo dell'officina.

In cosiffatto forno si ottiene talvolta piombo ridotto e scorie povere, delle quali non si trae vantaggio, e si rigettano; talaltra si ricavano scorie povere, piombo ridotto, ed una metallina (*matte*), la quale è costituita essenzialmente da solfuro di piombo, la cui produzione dipende dalla riduzione del solfato operata dal carbone. Quando questo caso si presenta (il che si avvera coi minerali stati torrefatti a bassa temperatura, e specialmente nei mucchi, ricchi perciò di solfato di ferro) è d'uopo torrefare la metallina per discacciarne solfo e trattarla nuovamente nel forno con carbone.

Un lavoro analogo a questo si eseguisce nei forni detti *scozzesi* (*scotch furnace* degl'Inglesi) frequentemente adoperati nel Cumberland, i quali sono forni fusorii bassissimi, e si destinano specialmente al trattamento di minerali ricchissimi, contenenti da 70 ad 80 % di piombo. Questi si torrefanno in forni a riverbero, da cui dopo la torrefazione si fanno cadere entro acqua fredda; così preparato il minerale si fonde insieme con carbone nel forno scozzese, in cui per la poca altezza della sua cavità non può prodursi che una temperatura assai moderata.

§ **1801.** — Le reazioni che hanno luogo nei procedimenti di questa categoria sono di semplice riduzione per quanto spetta al litargirio che si rinviene nel minerale torrefatto: quanto al solfato di piombo la semplice sua riduzione mercè il carbone non spiegherebbe come se ne ricavi il piombo metallico. E di vero dicemmo che insieme al piombo spesso si ottengono metalline (*mattes*) contenenti essenzialmente solfuro di piombo, che ha mestieri d'essere torrefatto per prestarsi a nuova

riduzione. Se non che non è da mettersi in dubbio che mentre ha luogo la riduzione del solfato in solfuro, si avveri altresì la reazione di questo col litargirio che lo accompagna, e che dal mutuo loro scomporsi emerga acido solforoso ed isolamento del piombo contenuto in ambidue. Ad ogni modo sarebbe cosa opportuna l'evitare, per quanto puossi, la formazione del solfato di piombo, il che si può ottenere coll'eseguire la calcinazione a temperatura piuttosto elevata che no.

§ 1802. — 3ª *Categoria.* — I procedimenti che si riferiscono a questa categoria hanno il loro fondamento principale nella reazione del ferro metallico col solfuro di piombo, reazione per la quale si forma solfuro di ferro, e s'isola il piombo. Tali procedimenti, detti *per precipitazione*, non sono applicabili utilmente che là dove a buon mercato si può avere ferro metallico in frantumi (ferraglia), ovvero granaglia di ferraccio, o finalmente battiture di ferro, le quali molto vantaggiosamente possono tenere il luogo del ferro metallico, siccome quelle che si riducono a ferro in contatto del solfo, cui ossidano convertendolo in acido solforoso, e cangiandosi in solfuro di ferro reagendo col solfo non ossidato. Teoricamente 100 di solfuro di piombo esigono, per la sottrazione totale del solfo, 23,41 di ferro metallico, che si converte in monosolfuro. In generale adoprasi una maggior proporzione di ferro, cioè da 30 a 35 % di galena, la quale non si assoggetta a veruna torrefazione.

Come procedimenti riferibili a questa categoria citeremo quello di Tornowitz nell'Alta Silesia: lo slicco che vi si lavora contiene da 60 a 80 % di piombo. La fusione si fa in un forno a manica alto m. 1,25. A 100 parti di slicco si uniscono 12 parti di vecchio ferro, 12 parti di scorie d'affinamento del ferro, e 36 parti di scorie provenienti dal medesimo procedimento. S'impiegano per 100 di minerale 14 di coke. Si ottengono 66 parti di piombo e 24 parti di metallina contenente solfuro di piombo. Le scorie si rigettano. Le metalline sono trattate ulteriormente in un altro forno a manica (piccol forno fusorio) insieme con slicco povero, con schiumature e fecce del raffinamento del piombo, e con scorie d'affinamento, e con ferro metallico: se ne ricava ancora piombo metallico.

Citeremo ancora quale esempio di lavoro per precipitazione quello che si pratica a Clausthal nell'Hartz.

Il forno in cui si fa la fusione è rappresentato dalle figure 545, 546,

547 e 548: esso mostra la forma d'un piccol forno fusorio alto 6 o 7

Fig. 545

Fig. 546

metri, la cui cavità è formata da due piramidi tronche A e B, appoggiate l'una all'altra per la base. Il ventre ha 1 metro di diametro: G è la bocca (*gueulard*), per la quale s'introducono le materie da fondersi ed il combustibile: escono da questa apertura medesima i prodotti gasosi e l'aria bruciata, la quale, prima di disperdersi nell'atmosfera per mezzo del camino T, è costretta a percorrere il

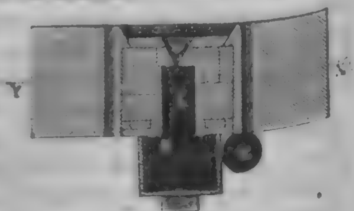


Fig. 547

corso tortuoso che nella figura 546 è segnato dalle saette: sui piani di queste camere successive si depongono materie polverose piombifere, le quali si raccolgono a tempo opportuno, e si lavorano a lor volta nel forno per estrarne il piombo. A raccogliere le materie accennate servono le porte che sono indicate dalla figura 548: C è un crogiuolo che sporge in parte fuori della base del forno: esso è formato da due pietre di grès incavate a modo di canale, sulle quali si fa una brasca d'argilla e carbone, che si batte e si addensa. Ne risulta una cavità che si stende fuori del forno, ed in cui si praticò un foro D comunicante per mezzo d'un canale con un serbatoio E, secondo crogiuolo che è scolpito nel suolo dell'officina, ed in cui debbe venire a raccogliersi il piombo. L'aria necessaria ad alimentare la combustione si spinge nel forno a poca distanza dal crogiuolo da una macchina soffiante e da due ugelli.

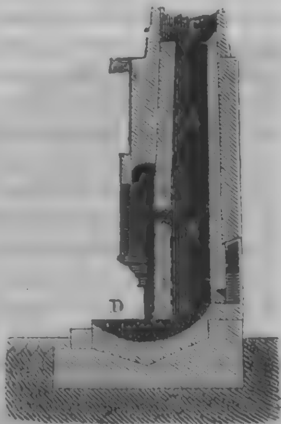


Fig. 548

La carica del forno, detta *letto di fusione (lit de fusion)* o *mescolanza delle materie da fondersi*, si compone come segue:

34 quintali di minerale scelto e slicco: essi rappresentano 24 quintali di pura galena e 10 quintali di matrice;
4 o 5 » di frantumi del fondo di forni a coppellazione: queste materie sono imbevute di litargirio;
1 » di raschiature di coppellazione (1);
39 » di scorie provenienti da una precedente operazione, o dalla fusione delle metalline: queste materie favoriscono la fusione della matrice;
4 1/2 » di ferraccio in granaglia.

(1) Queste prendono il nome di *abstrich* dal verbo *abstreichen* che indica raschiare. Esse sono infatti, siccome vedremo tra poco, quelle materie infusibili che si formano a modo di crosta sul bagno del piombo metallico mentre si lavora nei grandi forni a coppella, e che si tolgono raschiando la superficie del metallo fuso.

Nel caricare il forno si ha cura che il minerale si collochi sulla faccia del forno che riceve gli ugelli; sull'altra faccia, o contravento, si carica il combustibile. Questa precauzione ha per oggetto d'impedire che l'aria operi immediatamente sul minerale e ne determini l'ossidazione. Per questo stesso fine il fonditore ha cura di mantenere intorno all'orifizio dell'ugello costantemente una massa di scorie solidificate, le quali, conformate a modo di canale lungo 2 decimetri incirca, si protende verso il contravento. Giova puranche il moderare la combustione in guisa che nella parte superiore del forno non si elevi di troppo la temperatura, e ciò affine di evitare che una parte notevole della galena venga a convertirsi in vapori. Colano frattanto, durante il lavoro, contemporaneamente le scorie, e la massa metallica fusa, sicchè se ne riempie il crogiuolo: le scorie sporgenti nella parte esterna del crogiuolo si solidificano, ed un operaio le toglie col mezzo di un uncino. La massa metallica si fa fluire per mezzo del canale D entro il bacino E: quivi essa si divide in due strati: il superiore, prima metallina piombifera (*matte plombeuse*), è di solfuri metallici, cioè di solfuro di piombo non iscomposto, di solfuro di ferro generatosi durante il lavoro e degli altri solfuri che il ferro non ha scomposti; lo strato inferiore è di piombo. La metallina si solidifica più prontamente che il piombo sottoposto, e si toglie: così scopresi il piombo, che con cucchiai si trasporta entro stampi.

Dalle proporzioni di galena cruda e di materie ad essa aggiunte, siccome dicemmo, e che costituiscono ciò che in termine metallurgico dicesi *letto di fusione* (*lit de fusion*), si ricavano 19 quintali di piombo metallico e 7 od 8 quintali di metallina, che contengono quintali 2 a $2\ ^1/_2$ di piombo.

Le metalline sono sottoposte ad un trattamento speciale: è mestieri torrefarle per discacciarne in gran parte il solfo, poi si fondono in un forno a manica insieme con materiali piombiferi provenienti da altre operazioni. Così fassi un miscuglio di

32 quintali di metallina torrefatta;
30 » di scorie ricche provenienti dalla fondita del minerale: sono quelle che nella precedente operazione si raccolgono immediatamente sopra la metallina;
4 a 5 » di frammenti del suolo del forno a coppellazione (1);

(1) Descriveremo a suo tempo il forno che dicesi a coppellazione; per ora basterà

2 quintali di *abstrich*;
2 » di scorie provenienti dalla riduzione del litargirio;
1 » di ferraccio in granaglia.

Cotesto miscuglio si fonde in un forno a manica d'altezza m. 1,5, in cui è spinta l'aria da un solo ugello. Il combustibile che si adopera è il coke. Un crogiuolo, o bacino, è praticato alla parte inferiore del forno in modo analogo a quello del forno fusorio precedentemente descritto: colano insieme scorie molto fusibili, nelle quali trovasi ossido di ferro in combinazione coi silicati delle scorie, dei frammenti di forno a coppellazione, ecc.: sotto queste si raccolgono piombo ridotto ed una metallina. Le scorie colano dagli orli del crogiuolo; il piombo e la metallina si raccolgono nel serbatoio che qui pure è stabilito accanto al crogiuolo ed in comunicazione con esso per mezzo d'un canale. La metallina (contenente ancora solfuro di piombo) si serba per nuove operazioni: il piombo si cola entro stampi. La natura dei materiali che in quest'operazione formano il letto di fusione, spiega come basti l'impiego di piccola quantità di ferraccio: il piombo infatti trovasi in gran parte allo stato d'ossido, e non ha mestieri che di materie riducenti per essere revivificato.

Dalle materie accennate, e nelle proporzioni indicate, si ricavano 12 quintali di piombo ed 8 quintali di seconde metalline. Queste si sottopongono a nuovi abbrustolamenti, poi si trattano in modo analogo al descritto, ecc.: si ricava così una nuova quantità di piombo e nuova metallina, ecc.

Il minerale che si lavora nella officina summenzionata contiene rame: questo rimane concentrato nelle metalline allo stato di solfuro, e la sua proporzione va crescendo, così che finalmente si cade sopra metalline ricche di solfuro di rame, dette *metalline ramose* (*mattes cuivreuses*) che si lavorano poi separatamente per estrarne il rame (1).

§ **1803**. — Il procedimento che abbiamo descritto si appropria benissimo al caso in cui si abbia a fare con galena quasi pura; la presenza dei solfuri di zinco, di antimonio, di arsenico, di rame, ecc. reca qualche difficoltà, giacchè una parte del ferro s'impiega in questo

il dire che il suolo di tali forni è fatto di argilla marnosa, la quale durante la coppellazione s'imbeve di litargirio.

(1) Vedi la descrizione di questi procedimenti in REGNAULT, op. cit.; PHILLIPS, op. cit.

caso alla desolfurazione dei metalli accennati, dei quali perciò una parte passa nel piombo ridotto. Lo zinco, l'antimonio, l'arsenico si volatilizzano in parte, e formano sublimati nella cavità del forno (detti dai Tedeschi *ofenbrüchen*): inoltre le metalline riescono impure per la presenza di solfuri metallici. Se il solfuro di piombo è argentifero, l'argento si rinviene, è vero, in massima parte nel piombo, ma se ne volatilizza pure una parte insieme coi metalli volatili ridotti, ed una parte altresì passa nella metallina.

§ **1804**. — Da quanto dicemmo dell'effetto che si produce dal ferro sul solfuro di piombo, si argomenta che la quantità di questo ingrediente nel letto di fusione deve potersi scemare convenientemente ogniqualvolta il minerale sia assoggettato preventivamente ad una torrefazione: se non che questa operazione ha per conseguenza la formazione di solfato di piombo, il quale, come dicemmo al § 1802, nel lavoro del forno fusorio (*fourneau à cuve*) si cangia facilmente in solfuro che passa nelle metalline. Pertanto, a soddisfare alle condizioni d'un conveniente lavoro della galena, spesso si ricorre a metodi misti, di riduzione e di precipitazione, assoggettando il minerale ad una torrefazione, poi introducendo nel letto di fusione una certa quantità di ferro. L'evitare la formazione delle metalline è cosa di molto rilievo quando si tratta di galena argentifera, giacchè, siccome dicemmo, la metallina ritiene facilmente una sensibile quantità d'argento che non puossi ricavare che con consecutive operazioni di torrefazione e di riduzione. Citeremo come esempio di questo modo di lavoro quanto si pratica a Pont-Gibaud nell'Alvernia, nelle vicinanze di Clermont (Puy-du-Dôme). Il minerale, abbondante di matrice, è ricco in argento; è perciò necessario concentrarlo per via della lavatura, ma non spingere troppo innanzi la concentrazione, giacchè la matrice in tal caso trascinerebbe con sè una notevole quantità di argento. Lo slicco pertanto che si porta alla fonderia è ricco di materie silicee; la presenza di queste fa sì che il trattamento *per reazione* non riuscirebbe, ed è mestieri ricorrere alla riduzione nel forno fusorio: a questo trattamento tuttavia esso non si presterebbe neppure immediatamente, perchè troppo diviso: per dar coesione al minerale, ed inoltre per discacciarne una parte del solfo e rendere perciò minore la quantità del ferro necessario alla desolfurazione del piombo è d'uopo torrefarlo.

La torrefazione si fa in un forno a riverbero lungo assai e diviso

in due compartimenti l'uno posto sull'altro: di questi il superiore riceve il minerale che vi si calcina a blando calore; nell'inferiore, che riceve la fiamma direttamente dal focolare, si fa passare il minerale già torrefatto, e vi si scalda finchè si converta in una massa agglomerata. Questa è poi trattata al forno fusorio. Il letto di fusione si compone come segue:

Minerale torrefatto	chil.	1000
Fluoruro di calcio	»	100
Carbonato di calce	»	240
Ferro vecchio (in pezzetti)	»	100
Fondi di forni a coppellazione, abstrich, fuligini raccolte nei camini (piombifere ed argentifere)	»	60
Scorie ricche di precedenti operazioni da	»	500 a 600

Si carica la fornace di riduzione con strati alternativi del miscuglio succennato e di combustibile (coke). Raccolgonsi nel crogiuolo scorie molto liquide e piombo ridotto; se la torrefazione fu convenientemente condotta, non si ottiene metallina. Evidentemente l'ufficio del fluoruro di calcio e del carbonato di calce è quello di fondersi insieme colle materie silicee del minerale e dei fondi di forni che si fecero entrare nel letto di fusione.

§ **1805**. — Il piombo ottenuto coi procedimenti descritti contiene per lo più argento, il quale si trova spesso in quantità tale che utile riesca l'estrarnelo. Diremo del modo di conseguire questo intento quando parleremo dei metodi d'estrazione dell'argento. Diremo nella stessa occasione della estrazione del piombo dal litargirio.

§ **1806**. — **Determinazione del piombo; saggio d'un minerale di piombo.** — Quando in un'analisi si vuole determinare la quantità del piombo, si precipita questo metallo allo stato di solfato, ovvero di carbonato. Il solfato di protossido di piombo, insolubile nell'acqua ed anche nei liquidi acidi, si raccoglie su d'un filtro; dopo accurata lavatura, si secca il filtro, si calcina e si pesa il residuo solfato di piombo. Quando abbiasi il piombo disciolto in un liquido, si aggiunge a questo, convenientemente affievolito con acqua, alquanto acido solforico debole, il piombo ne riesce precipitato in solfato. Giova, a rendere più facile la precipitazione, l'aggiungere al liquido due volte il suo volume d'alcool, poi abbandonarlo a sè per qualche tempo; fil-

trare quindi, e raccogliere e lavare sul filtro il precipitato. Se il liquido contenesse sali precipitabili dall'alcool, converrà accontentarsi di precipitare il piombo con acido solforico allungato ed in eccesso, e lavare il precipitato prima con acqua acidulata d'acido solforico, poi con alcool per esportare l'acido solforico. La calcinazione del solfato di piombo vuol essere fatta in modo che la materia organica del filtro non ne operi la riduzione: per ciò è d'uopo separare il solfato quanto si può dal filtro, e farlo cadere nel crogiuolo; bruciare separatamente il filtro sul coperchio del crogiuolo, riunire le ceneri al solfato, e calcinarle con esso. Per questa operazione conviene servirsi d'un crogiuolo di porcellana (1). Giova al solfato calcinato, unito alle ceneri del filtro, aggiungere una goccia d'acido nitrico e una goccia d'acido solforico puro; così se si ridusse solfato in solfuro, questo si converte nuovamente in solfato. L'eccesso d'acido vuol essere discacciato con riscaldamento moderato.

Si può puranche precipitare il piombo in carbonato, aggiungendo al liquido soluzione di carbonato d'ammoniaca in legger eccedenza, ed alquanta ammoniaca caustica: si scalda il liquido, si filtra, e si lava il carbonato di piombo con acqua pura. Le lavature non debbono essere troppo prolungate; il carbonato di piombo si calcina finchè non perda più del suo peso. Esso è allora convertito in protossido di piombo. In questa determinazione è più che mai necessario bruciare il filtro separatamente sul coperchio del crogiuolo per evitare la riduzione facilissima del carbonato di piombo in piombo metallico (2).

Si precipita talvolta il piombo col mezzo dell'ossalato d'ammoniaca con addizione di alquanta ammoniaca, poi si calcina il precipitato, con che si converte in ossido. Si seguiranno in questo caso le medesime avvertenze che sono necessarie per evitare la riduzione del piombo. La calcinazione dell'ossalato deve farsi in crogiuolo di porcellana aperto, in cui perciò l'aria possa liberamente circolare.

Per molti casi riesce opportuno il precipitare il piombo allo stato di solfuro, il che si fa col mezzo di una corrente d'acido solfidrico. Il solfuro si raccoglie su d'un filtro, e può pesarsi siccome tale. È d'uopo in tal caso servirsi d'un filtro pesato dopo essiccamento a +100°, che, essiccato alla medesima temperatura, si pesa quindi insieme al solfuro.

(1) 100 di solfato di piombo rappresentano 68.28 di piombo metallico.
(2) 100 d'ossido di piombo rappresentano 92.83 di piombo metallico.

Per lo più il precipitato di solfuro di piombo si fa reagire con acido nitrico fumante in guisa da ossidare il piombo ed il solfo, e produrre solfato di piombo: il miscuglio si evapora a secco per discacciare l'acido eccedente; il residuo fisso è di solfato di piombo. Avvertasi che l'ossidazione del solfuro di piombo può riuscire imperfetta, e che perciò giova, dopo l'evaporazione dell'acido nitrico eccedente, ripigliare il residuo con acqua, a cui siasi aggiunto alquanto acido solforico.

Le reazioni accennate serviranno a separare il piombo dai metalli coi quali esso si trovasse associato in una lega metallica (1).

§ **1807**. — **Saggio d'un minerale di piombo.** — Il saggio dei minerali di piombo si eseguisce ordinariamente per via secca; esso consiste nel ridurne il piombo a metallicità, e pesarlo. Le materie combinate o miste al piombo nel minerale debbono eliminarsi per fusione e passare nelle scorie, a produrre le quali si adoprano fondenti opportuni. Esporremo qui brevemente i metodi che più si commendano per tale oggetto.

§ **1808**. — 1° *Saggio d'un minerale di piombo non contenente nè solfo, nè arsenico, od in cui questi corpi si trovano in piccola proporzione.* — Il saggio di questi minerali (costituiti essenzialmente di carbonato di piombo, che può essere misto con piccola proporzione di galena) esige l'impiego di una materia riducente e di un fondente che serva a promuovere la separazione della matrice.

Il minerale riducesi in polvere sottile in un mortaio di ferro, e passato al setaccio; le parti più grosse sono pestate a lor volta, e setacciate, ecc.: si ha così una polvere omogenea (2). Di questa si prendono 25 gr., che si mescolano con 38 a 40 gr. di carbonato di soda secco, e con 3 o 4 gr. di polvere di carbone vegetale. Si fa di questi materiali intima mescolanza, che s'introduce in un crogiuolo

(1) Si separa il piombo dalla potassa, dalla soda, ecc. mercè i carbonati, o l'acido solforico, o l'acido solfidrico. Dalla barita, dalla calce, dal ferro, niccolo, cobalto, ecc. col mezzo dell'acido solfidrico. Dallo stagno si separa facilmente col mezzo dell'acido nitrico, il quale ossida e discioglie il piombo in nitrato, mentre ossida lo stagno convertendolo in ossido insolubile.

(1) È necessario che i pezzi che insieme si triturano siano scelti qua e là in un mucchio considerevole, e che rappresentino, presi insieme, la ricchezza media del minerale fornito dalla vena. Questa operazione dicesi fare il *saggio medio* (échantillon moyen).

di terra di buona qualità; si pone il crogiuolo in un piccol fornello, in cui si scalda a dolce fuoco: s'abbia cura che la fusione proceda tranquilla, affinchè i gas che si svolgono, ed imprimono alla materia fusa un movimento come di bollizione, non cagionino proiezione di materia, e perdita nel risultamento. I gas che si svolgono sono d'acido carbonico, che può essere misto ad ossido di carbonio, quando la temperatura sia alquanto gagliarda. Quando la massa si è ridotta a fusione tranquilla, e cessò lo svolgimento dei gas, si dà un colpo di fuoco più vivo, e si giunge fino al rosso chiaro per dare alle scorie una perfetta liquidità, e far sì che il piombo ridotto si raccolga in fondo al crogiuolo. Questo si toglie dal fuoco con una tenaglia, e si pone in luogo dove lentamente si raffreddi. Rotto il crogiuolo, si rinviene il piombo riunito in un bottone (*culot*), che con qualche colpo di martello si distacca dalle scorie aderenti (1), poi si pesa. Le scorie debbono essere esaminate per riconoscere se esse per avventura contenessero piombo in granaglie; nel qual caso giova triturarle e separarne per levigazione il piombo che si unisce al bottone principale.

Alla mistura precedentemente consigliata si può sostituire il flusso nero (misto di carbonato di potassa e carbone: § 414) di cui s'impiega 1 $^1/_2$ volte il peso del minerale: sulla carica del crogiuolo si pone ancora alquanto borace.

Il bitartrato di potassa greggio può pure impiegarsi in questa maniera di saggio, giacchè esso rappresenta per la potassa un fondente, e pell'acido tartarico il corpo riducente (2): le proporzioni più convenienti sono,

20 gr. di minerale
20 » di carbonato di soda deacquificato
10 » di tartaro greggio.

§ **1809**. — 2° *Saggio di un minerale di piombo composto essen-*

(1) Giova spesso a staccare le piccole porzioni di scorie il tenere il bottone per qualche tempo immerso nell'acido solforico, od anche nell'acido acetico.

(2) L'uso delle materie alcaline ha qui doppio scopo: 1° la sottrazione della matrice (silice, silicati, ecc.), che si scorifica: 2° la desolforazione del solfuro di piombo. Se il minerale contenesse alquanto solfato di piombo, le materie carbonose ne opererebbero la riduzione in solfuro, che l'alcali scomporrebbe: se il solfato si trovasse in molta quantità gioverebbe ricorrere ai saggi che descriveremo nel seguente paragrafo.

zialmente di galena. — Il metodo più frequentemente seguìto consiste nel fondere il minerale con un flusso alcalino (carbonato di soda, ovvero flusso nero) coll'addizione di alquanto ferro metallico che agevoli la desolfurazione. Se l'addizione del ferro si trascurasse, formerebbesi un doppio solfuro di piombo, e del metallo alcalino del fondente, che rimarrebbe nelle scorie: per questa ragione il risultamento del saggio sarebbe minore del vero. In generale per 1 parte di minerale s'impiegano da 1 $^1/_2$ a 2 parti di fondente. Quanto al ferro basta impiegarne da 20 a 30 $^0/_0$ di minerale. La quantità di fondente e di ferro deve d'altronde moderarsi secondo la ricchezza del minerale.

Le proporzioni che più spesso si adoprano sono,

Galena	gr.	20
Flusso nero	»	30
Ferro metallico	»	5 a 6

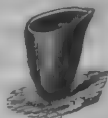
Può il ferro adoperarsi in limatura, ovvero in forma di piccoli chiodini; la limatura può rimanere in parte nel piombo ridotto, ed accrescere il peso del bottone di piombo; i chiodini talvolta rimangono confitti nella parte superiore del bottone, ma se ne possono con facilità estrarre.

Checchè ne sia, il miscuglio introdotto in crogiuolo di terra refrattaria è portato lentamente a fusione, ed in tale stato si tiene fino a cessato svolgimento dei gas; un piccol colpo di fuoco dà liquidità perfetta alle scorie, sotto le quali si raccoglie in una sola massa il piombo.

Una modificazione di questo procedimento consiste nel far mescolanza del minerale con un peso eguale al suo di carbonato di soda deacquificato, e porlo in un crogiuolo di terra, di cui l'interna superficie si spalmò con piombaggine (grafite) al fine d'impedire che il piombo vi si faccia aderente; porre nel miscuglio due o tre chiodi di ferro, colla loro testa rivolta in giù, e comprimere intorno ad essi il miscuglio, ponendo sopra questo alquanto sale marino (28 gr. per saggio), e quindi uno strato di borace deacquificato, equivalente in peso al peso del minerale. Si porta il crogiuolo nel forno, in cui si scalda gradatamente fino a fusione, quindi al rosso chiaro, a cui si tiene sino a fusione tranquilla. Tolto il crogiuolo dal fuoco, si estraggono i chiodi dal bagno metallico, prendendoli per la punta con una tenaglietta, e scuotendoli alquanto nelle scorie fuse, per

far cadere quel tanto di piombo che vi potrebbe aderire: tolti i chiodi, si scuote leggermente il crogiuolo battendone il fondo sopra un corpo resistente, per riunire tutto il piombo in fondo alla sua cavità, poi lo si abbandona al raffreddamento, per estrarne quindi il bottone di piombo. Il sig. Mitchell, a cui è dovuta questa modificazione del saggio della galena, consiglia di eseguire due prove in crogiuoli separati, per avere un controllo del risultamento. Questo procedimento eseguito sopra galena pura fornisce, al dire dell'autore, da 84 a 84 $^1/_2$ di piombo (1). Può accadere tuttavia che il piombo non riesca puro, per particelle di ferro che in esso rimangano, staccandosi dai chiodi.

§ **1810**. — Il sig. Phillips consiglia di adoperare pel saggio delle galene crogiuoli di ferro, i quali operino colla loro stessa materia la dissolforazione del piombo. Il crogiuolo si fa con lastra di ferro spessa alquanto più di un centimetro, che si piega sovra se stessa a modo di cono, e di cui si saldano gli orli di combaciamento con bollore, accuratamente eseguito: il fondo del crogiuolo si fa con un forte disco di ferro, che si salda cogli orli della parte più stretta del cono. Il crogiuolo si finisce al martello: esso prende la forma indicata dalla figura 549. Per eseguire un saggio, si comincia dallo scaldar il crogiuolo a rosso scuro, poi, toltolo dal fuoco, vi si versa entro il miscuglio fatto colla presa di saggio di galena o di minerale, con un peso eguale al suo di carbonato di soda deacquificato, e colla metà del suo peso di tartaro greggio: si agevola l'introduzione del miscuglio adoperando un cucchiaio metallico. Il crogiuolo ancora caldo si riporta nel fuoco e vi si scalda gradatamente. Si osserva svolgimento di prodotti gasosi: poi la massa passa a fusione tranquilla: a questo punto si estrae il crogiuolo parzialmente dal fuoco, e con una bacchetta di ferro si smuove rapidamente la massa fusa; così si staccano dalla parete del crogiuolo le goccioline di piombo che possono aderirvi, e si fanno cadere sul fondo. Si ripone ancora il crogiuolo nel fuoco, e la massa si porta nuovamente a perfetta liquidità, coprendo il crogiuolo con un coper-


Fig. 549

(1) Il sig. Phillips dice d'avere sperimentato più volte il metodo di Mitchell, e di non avere ottenuto più di 82 0/0 di piombo. Egli tuttavia commenda il detto metodo come acconcio a dare indicazioni utili per la pratica industriale.

chio di terra, e portando il calore al rosso chiaro. A tal segno si afferra il crogiuolo con una tenaglia, e si versa il contenente in uno stampo emisferico di ferraccio, avendo cura che non rimanga nulla nè di scorie, nè di piombo aderente al crogiuolo. Dopo raffreddamento, si rompono le scorie battendole con un martello su d'un'incudine: si ottiene così un bottone di piombo che è privo di ferro, ed è perfettamente malleabile. Secondo l'autore, da 100 di pura galena si ricavano 84 di piombo metallico.

§ **1811**. — Per via umida potrassi eseguire il saggio d'una galena nel modo seguente: si tratterà 1 gr. del minerale ridotto in polvere tenuissima con acido nitrico debole a moderato calore: l'acido nitrico deve essere purissimo, e mescolato con almeno un volume pari al suo di acqua distillata. Si discioglierà in gran parte il piombo: il solfo si separerà in massima parte; alquanto solfo sarà convertito in acido solforico e formerà solfato di piombo insolubile che rimarrà colla matrice. Si filtrerà il liquido e si porrà in disparte: la parte insolubile si porrà in un vaso a reagire a moderato calore con una soluzione concentrata di carbonato di soda: questo reagente cangerà il solfato di piombo in carbonato, mutandosi esso stesso in solfato di soda. Si laverà la materia insolubile, e si tratterà con acido nitrico debole, che discioglierà il carbonato di piombo. La soluzione di questo si unirà al liquido ottenuto direttamente dalla dissoluzione della galena con acido nitrico, da cui quindi si precipita il piombo in solfato, di cui si determina la quantità come dicemmo al § 1806.

Questo modo di procedere non sarebbe applicabile al caso in cui la matrice che accompagna la galena contenesse solfato di barita o carbonato di barita. Questo sarebbe disciolto dall'acido nitrico: quello si convertirebbe in carbonato pel trattamento con carbonato di soda: in ambidue i casi il solfato di piombo riuscirebbe misto a solfato di barita. In questo caso ottenuta la soluzione di nitrato di piombo (contenente nitrato di barita) gioverà evaporarla per discacciare l'eccesso d'acido nitrico, quindi precipitarne il piombo in solfuro col mezzo dell'acido solfidrico, e determinare il piombo, come dicemmo al § 1806.

Nel saggio dei minerali piombiferi spesso torna necessario determinare la quantità d'argento ch'essi contengono. Procedimenti speciali si seguono per questo scopo, che verranno descritti quando tratteremo dell'argento.

§ **1812**. — **Laminazione del piombo**. — Per fabbricare lastre di

piombo di grandi dimensioni, quali sono quelle che si adoperano nella costruzione di caldaie evaporatrici, delle camere di piombo per la fabbricazione dell'acido solforico ecc., si sceglie piombo che sia puro e perfettamente malleabile. Adopransi grandi laminatoi, quale è quello che si rappresenta dalla figura 550; sovra una ro-

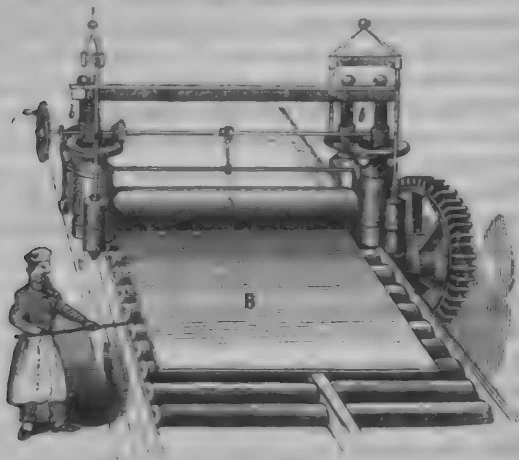


Fig. 550

busta intelaiatura sono collocati due cilindri giranti di ferraccio, dei quali solo il superiore A è rappresentato nella figura: essi sono torniti accuratamente, e collocati parallelamente l'uno all'altro; le viti di pressione *b*, *b*, che muovonsi col mezzo della ruota *c*, servono ad avvicinare più o meno il cilindro superiore, che è mobile, all'inferiore, che è fisso nella sua posizione, senza mutarne il parallelismo. Il telaio che è annesso al sistema di cilindri laminatori è stabilito orizzontalmente, e provveduto di cilindri giranti posti di livello, ai quali si appoggia la lastra a misura che passa tra i laminatoi. Si cola pertanto il piombo in uno stampo, a cui si dà lunghezza eguale a quella dei cilindri laminatoi, e larghezza e spessezza proporzionate alle dimensioni della lastra. Ordinariamente si dà al getto la forma di un quadrato di m. 1,80 a m. 2 di lato, e spesso 15 cent.

Quando il piombo è bastantemente raffreddato lo si presenta ai laminatoi, ai quali si dà distanza conveniente perchè il piombo cominci ad assottigliarsi passando tra essi una prima volta: poi col mezzo di un meccanismo si inverte il movimento dei cilindri, i quali contemporaneamente si ravvicinano l'uno all'altro, e si presenta allo spazio compreso tra essi la lastra, che in questo secondo passaggio si assottiglia nuovamente ecc. Così si procede mano mano, finchè la lastra sia pervenuta al debito grado di assottigliamento. Ordinariamente le dimensioni delle lastre che destinansi a coprire gli edifizii così fabbricate, sono di circa 100 metri in lunghezza e 2 metri circa in larghezza: cotali immense lamiere si tagliano poi in pezzi minori per esser poste in commercio.

§ **1813**. — **Fabbricazione della migliaruola.** — Dicemmo già al § 855 che si fa la migliaruola o piombo da caccia col mezzo di piombo a cui siasi aggiunto alquanto arsenico, giacchè l'arseniuro di piombo è più fusibile del piombo puro e si conforma in gocciole sferiche. Usasi per questa fabbricazione per lo più piombi crudi provenienti dalla riduzione di ossidi impuri. Pel piombo *dolce* o raffinato basta 0,003 d'arsenico, se ne adoprano 0,008 pei piombi agri. Se l'arsenico si aggiunge in troppa quantità, i grani di piombo riescono o lenticolari od a coppa; se scarseggia, essi riescono oblunghi o, come suolsi dire, fanno la coda. Per preparare il piombo alla granulazione, si fondono 2000 o 2500 chil. di questo metallo in una caldaia di ferro, coll'avvertenza di coprirlo di uno strato di ceneri e polvere di carbone; ottenuta la fusione, si toglie questo strato ed insieme la schiuma o le fecce che si formano alla superficie del bagno, a cui tosto si aggiunge la quantità voluta, sia di solfuro d'arsenico (orpimento), sia di arsenico metallico, già fuso precedentemente con una data quantità di piombo. Quando si riconosce esser sufficiente la proporzione dell'arsenico, si procede alla granulazione. Questa operazione si fa in un edifizio appositamente costrutto, ovvero in una torre che a tal uso si adatti, alta da 40 a 45 metri, e talvolta più, al cui sommo si stabilisce una cassola grande di ferro, il cui fondo è attraversato da fori rotondi, i quali hanno maggiore o minor diametro secondo la grossezza che vuol darsi ai grani di piombo. La cassola è provveduta di un focolare all'ingiro, in cui si pongono carboni accesi coll'intendimento d'impedire che il piombo vi si solidifichi: di più la sua superficie interna si copre di fecce separate dal piombo nelle

precedenti operazioni, il che non ha altro scopo che di rallentare la discesa del piombo, e renderne più facile la divisione: al basso della torre si pone una vasca piena a metà d'acqua fredda, destinata a ricevere il piombo granulato. Pertanto dall'alto della torre si versa il piombo preparato, come dicemmo, nella cassola traforata: esso si divide in goccioline sferiche, le quali percorrendo l'altezza della torre, si solidificano, poi vengono raccolte nella vasca sottoposta. Malgrado l'uniformità dei fori non si riesce ad avere grani di piombo che abbiano eguaglianza di diametro: nè interamente si evita che alcuni grani riescano ora appianati, ora bislunghi; una serie di operazioni meccaniche serve a separare i grani regolarmente sferici dai difettosi, ed assortirli secondo il loro diverso volume. Si lisciano i grani assortiti col mezzo di una botte girante intorno al suo asse, nella quale essi si fregano mutualmente con aggiunta di alquanta grafite in polvere.

Affine d'evitare la necessità di dare all'edifizio di granulazione una altezza, per dir vero, enorme, e poter destinare all'uopo torri o costruzioni più umili, il signor Smith propose di disporre nello spazio che debbesi percorrere dalle gocciole di piombo un apparecchio, per cui si produca dal basso in alto una corrente d'aria forzata, la quale incontrando per via le gocciole di piombo prontamente le raffredda e le solidifica. Così facendo egli ridusse l'altezza dell'edifizio a 15 metri (1). Altri propose di far cadere il piombo fuso sopra un disco orizzontale, sorretto da un albero, che mosso da un congegno meccanico gl'imprima la rotazione con una velocità eguale a 350 metri per minuto secondo, e munire l'orlo del disco d'una parete verticale di ottone, traforata, sicchè per le sue aperture sia costretto a passare il piombo in virtù della forza centrifuga che la rotazione gl'imprime. Circondando l'apparecchio ad una certa distanza di una camicia o parete verticale di tela, si raccolgono i grani di piombo, i quali riescono rotondi, regolari e puliti, se pure la velocità di rotazione non è minore dell'accennata (2). Altri finalmente suggerì di far passare il piombo liquido attraverso ad un doppio fondo traforato, munito d'un tiratoio traforato esso pure, in guisa che, capace di un movimento di va e vieni, presenti i suoi fori, ora a quelli del fondo superiore, per ricevere il piombo, ora a quelli del fondo inferiore, per

(1) *Technologiste* 1850, pag. 385

(2) *Technologiste* 1852, p. 308

lasciar cadere per essi la quantità di piombo richiesta per formare un pallino di grossezza determinata (1).

§ **1814. — Piombatura del ferro.** — Da qualche anno praticasi di stagnare il ferro in lastra con una lega di piombo e stagno: il prodotto prende il nome di *Fer blanc terne*. La durata di questo prodotto è, per quanto pare essere provato dall'esperienza, assai maggiore di quella della latta comune. Più recentemente s'intraprese nelle officine di Audincourt la fabbricazione di grandi lastre di ferro piombate, coperte cioè di uno strato assai alto di piombo. Fabbricate con ferro dolce d'ottima qualità, e protette dalla ossidazione mercè lo strato di piombo che le ricopre, esse sembrano chiamate a prestare grandi servigi al costruttore, specialmente per la copertura degli edifizii, in sostituzione delle lastre di puro zinco, e di ferro zincato. Il piombare il ferro presenta qualche pratica difficoltà, specialmente dal lato della continuità dello strato di piombo che deve uniformemente coprire il ferro. Il signor Girard osservò che la piombatura riesce facilissima quando si adoperi piombo a cui siasi aggiunto il 6 % del suo peso d'arsenico. Analogo effetto si produce, se oltre all'arsenico si aggiunge al piombo 1 o 2 % del suo peso di stagno. Un poco d'antimonio dà al piombo maggiore resistenza. Gli oggetti di ferro da piombarsi debbono essere avvivati e puliti, poi immersi in una soluzione di cloruro di zinco. Sul bagno di piombo, preparato come fu detto, si pone alquanto sale ammoniaco, poi si procede all'immersione degli oggetti che si estraggono dal cloruro di zinco. La temperatura del piombo vuol essere alquanto superiore a quella della sua fusione. Il sig. Girard consiglia d'immergere gli oggetti dopo la piombatura entro un bagno d'acqua, in cui si disciolgono il cloruro di zinco ed il cloridrato di ammoniaca che vi rimasero aderenti: gli oggetti sono quindi immersi in una soluzione alcalina, quindi esposti all'aria senza asciugarli: così, secondo l'autore, si accelera la formazione di alquanto ossido di piombo, mercè cui il ferro rimane meglio coperto, e perciò più efficacemente preservato dalla ossidazione.

§ **1815. — Solfato di piombo.** — Dicemmo già al § 881 e seguenti del solfato di piombo e delle sue reazioni. Senza ritornare sopra quanto dicemmo in allora, accenneremo qui brevemente i procedimenti coi quali se ne può ricavare il piombo metallico. Contempliamo qui spe-

(1) *Technologiste* 1857, p. 440. Memoria dei signori CHARRITIS e SMITH.

cialmente il solfato di piombo che si produce in quantità molto ragguardevole nelle officine dei tintori, per la preparazione dei mordenti acetato e nitrato di allumina; per preparare il primo si fa reagire il solfato di allumina, e più spesso l'allume con acetato di piombo: pel nitrato si fanno reagire i medesimi sali alluminici con nitrato di piombo. In generale il solfato di piombo che emerge da tali reazioni si perde come cosa inutile (1). Se ne può tuttavia molto facilmente ripristinare il piombo. Perciò basta, giusta quanto prescrivono i signori Tromsdorf e Hermann, farlo reagire con zinco metallico e con sale marino nel modo seguente: il solfato di piombo s'impasta con acqua e con $^1/_{10}$ del suo peso di sale marino; nella pasta molle s'introducono fogli o lastre di zinco metallico; ovvero si versa la pasta in uno strato di due o tre centimetri sopra lastre di zinco, collocate orizzontalmente. Dopo qualche tempo trovasi il piombo tutto ridotto, lo zinco è disciolto in solfato, che resta misto al sale marino. Il piombo ridotto si lava, poi si fonde (è purissimo); ovvero si ossida, per farne litargirio; asciugato all'aria, ed esposto ai vapori d'acido acetico, ed in contatto con acido carbonico ed aria, si cangia prontamente in cerusa. Il solfato di zinco può pure impiegarsi nelle arti (2). Questo modo di precipitare il piombo col mezzo dello zinco venne applicato dal professore Bolley allo scopo di ottenere lastre di piombo: perciò egli dispone il solfato di piombo in uno strato uniforme alto 2 o 3 centimetri fra due lastre parallele di zinco, che egli colloca quindi in un vaso piatto contenente soluzione quasi satura di sale marino, la quale deve giungere a coprire la faccia superiore della lastra inferiore. Abbandona egli le cose così disposte per 8 o 10 giorni, allo spirare dei quali il solfato di piombo è tutto ridotto in piombo metallico, il quale forma una massa coerente, ma spugnosa e compressibile; questa è portata insieme colla lastra inferiore in un vaso pieno d'acqua calda che la lava e ne scioglie i sali che l'imbevono. In questo stato se la massa di piombo si sottopone ad una valida pressione può convertirsi immediatamente in una lastra solida coerente: se si pone sopra uno stampo e si comprime sovr'esso, ne riceve nitida l'im-

(1) Potrebbe senza scomposizione impiegarsi il solfato di piombo a modo della cerusa: sarebbe men buono di questa, perchè ha minore opacità e copre men bene; ma ad ogni modo gettarlo è il peggior dei partiti.

(2) *Technologiste* 1846, p. 387.

pressione. L'autore accenna alla possibilità d'impiegare il piombo spugnoso ottenuto nella maniera descritta, nel preparare modelli per la galvanoplastica (1).

§ **1816**. — Per via secca può il solfato di piombo ridursi a piombo metallico, fondendolo con carbonato di calce, alquanto carbone e fluoruro di calcio; quest'ultimo opera come fondente. Il sig. Schnedermann (2) trovò opportune le proporzioni seguenti:

Solfato di piombo secco	8	parti
Carbonato di calce	5 1/3	»
Carbone	da 1 a 1 1/4	»
Fluoruro di calcio	3	»

L'operazione eseguita in un crogiuolo refrattario dà un bottone di piombo perfettamente esente da solfo. Quando si abbiano ragguardevoli quantità di solfato di piombo l'operazione della riduzione potrà eseguirsi anche in un forno a riverbero: se non che in tal caso si può, secondo quanto fu suggerito da Wölkel, trattare il solfato in forno a riverbero in mescolanza con carbone minuto. La massa deve essere portata a rosso ed agitata con un riavolo di ferro: non è necessaria addizione di verun fondente. Il piombo si riduce purissimo: restano fecce (*crasses*) piombifere, che si trattano al forno a manica con scorie d'affinamento, e forniscono ancora piombo. La ragione di questo procedimento sta evidentemente nella riduzione del solfato in solfuro mercè il carbone, e nella successiva reazione del solfato sul solfuro, onde riduzione del piombo, e sprigionamento di acido solforoso.

§ **1817**. — **Carbonato di piombo o cerusa.** — Di questo preparato, di cui già esponemmo le proprietà ai § 875 e seguenti, ci torna ora opportuno il descrivere la preparazione, quale si pratica nelle officine.

Tre metodi si seguono per ottenere la cerusa. L'uno, il più antico di tutti, è quello che dicesi degli Olandesi; un altro prende il nome di metodo di Clichy (3), o metodo francese; un terzo dicesi metodo

(1) *Technologiste* 1851, p. 10

(2) *Technologiste* 1850, p. 518.

(3) Dal nome del paese (presso Parigi) dove si stabilì la prima officina in cui tal metodo si praticò industrialmente.

inglese. In tutti questi metodi la produzione del carbonato di piombo riposa sopra questa base, che un sale tribasico di piombo è scomposto dall'acido carbonico, in modo che $^2/_3$ del suo ossido di piombo si precipitano in carbonato, ripristinandosi un sale neutro di piombo che in contatto di nuovo ossido di piombo prontamente rigenera il sale tribasico (1).

§ **1818. — Metodo olandese.** — In Olanda, nel nord della Francia, si fabbrica il carbonato di piombo nel modo seguente: si tagliano lastre di piombo larghe da 12 a 15 centimetri, e lunghe da 6 decimetri a 1 metro: esse si avvolgono nel verso della loro lunghezza in spirali alquanto strette, e prendono la forma cilindrica. Ciascuna spirale *Z* (fig. 551) si pone verticalmente in una pentola di grès verniciata, la

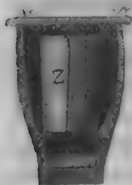


Fig. 551

cui cavità presenta al basso ed a poca distanza dal fondo un orlo sporgente *bb* che le serve di sostegno. Nel fondo *u* della pentola si pone un liquido contenente acido acetico, come ad esempio birra inacidita (2) od altro simile prodotto di poco valore: l'orifizio della pentola si copre con una lastra di piombo *mn*, la quale tuttavia non deve chiudere esattamente. In luogo opportuno si fa su d'un suolo uniforme uno strato di concime di stalla, su cui si dispone un ordine di pentole, preparate come dicemmo: copronsi queste con uno strato di paglia, poi si collocano altre pentole in un secondo ordine, riempiendo gl'interstizii con concime, ecc.; così si procede finchè si sovrapposero 5 o 6 ordini di pentole: copresi il tutto con concime, e si circonda il mucchio con tavole di legno malamente connesse, in modo che tra esse possa l'aria farsi strada. Lasciasi il tutto per 35 o 40 giorni, talvolta anche per più lungo tempo, poi si tolgono le pentole e se ne estraggono le lastre di piombo, le quali si trovano quasi per intero coperte di una crosta di carbonato. Stendonsi esse e si battono per modo che la crosta se ne distacchi, poi si avvolgono nuovamente e si ripongono nei vasi perchè forniscano nuovo carbonato.

Alla produzione del carbonato di piombo concorrono primieramente

(1) Degli acetati parleremo di proposito nel vol. IV discorrendo dell'acido acetico.

(2) Si adopera nelle nostre fabbriche di cerusa della Liguria l'acido acetico impuro che si ottiene dalla distillazione del legno.

l'ossigeno atmosferico, il quale, tuttochè lentamente, pur deve rinnovarsi nei vasi gli uni agli altri sovrapposti. La presenza dell'acido acetico che si svapora favorisce l'ossidazione del piombo, il quale comincia dal convertirsi in acetato neutro, poi continuando l'ossidazione si trasforma in acetato basico: se non che lo stallatico che è accumulato intorno ai vasi, per la fermentazione a cui soggiace, genera acido carbonico, il quale scompone l'acetato basico, precipitandone $^2/_3$ del piombo in carbonato; l'acetato neutro reagisce nuovamente sull'ossido di piombo che va formandosi, ecc. La fermentazione del concime, mentre genera l'acido carbonico, produce pure calore; la temperatura di +40° a +50° è quella che l'esperienza dimostrò più favorevole alla formazione del carbonato. Una temperatura di +80° o +90°, quale talvolta si produce in sul principio dell'operazione, sarebbe perniciosa per la troppo rapida evaporazione dell'acido acetico.

Si osservò in Inghilterra che il concime di stalla fornisce talvolta insieme all'acido carbonico, acido solfidrico; quando ciò avvenisse il carbonato di piombo verrebbe annerito e guasto. Perciò alcuni sostituirono al concime la polvere di concia, quale è fornita dalle concerie (*tan* dei Francesi), sostanza che più lentamente si scompone, e dà meno prontamente acido carbonico, ma che non può generare acido solfidrico.

Le lastre di piombo estratte dai vasi, nei quali dimorarono per quel tempo che si giudicò opportuno, sono spogliate della crosta di carbonato: questa operazione si faceva altra volta col prendere a nude mani le lastre, spiegarle sopra una cassa a ciò destinata, e batterle l'una contro dell'altra, poi collocarle l'una sull'altra sopra una pietra, e staccarne ancora le ultime particelle di carbonato col batterle con un martello: la polvere di carbonato che si sollevava in questa manovra si mesceva coll'aria, cui respiravano gli operai, e recava a questi gravissimo danno. Al presente questa operazione si eseguisce con precauzioni igieniche che meglio tutelano la salute degli operai. Le lastre sono prese colle mani armate di guanti spessi di pelle; esse sono portate in una macchina, dove spiegate con precauzione si fanno passare per mezzo a cilindri giranti e scanalati, i quali col piegarle e comprimerle ne staccano il carbonato (1). Il prodotto è quindi ma-

(1) Questa operazione è ancora più igienicamente eseguita in alcune fabbriche inglesi, bagnando le lastre con acqua, facendole passare così inumidite tra cilindri

cinato, coll'avvertenza di tenerlo inumidito con acqua, affinchè non se ne sollevi il polviscolo.

Il carbonato di piombo macinato ed impastato con acqua si raccoglie in piccoli vasi, per lo più di forma conica, e fatti con terra cotta non verniciata, i quali si portano in luogo dove si asciughino, cioè in una camera in cui in inverno si scalda l'aria con una stufa: un'apertura nel vôlto della camera determina l'uscita del vapore acquoso. Nell'estate non è necessario il riscaldamento artificiale. Dopo alcuni giorni la cerusa è bastantemente secca, ed ha preso corpo sufficiente, perchè i pani, ristrettisi per l'evaporazione dell'acqua, possano estrarsi dai vasi, nei quali si conformarono, col semplice capovolger questi. I pani collocati sopra tavole di legno si portano in un'altra camera più calda della precedente, in cui si compie la loro essiccazione. Si ha cura che in queste manipolazioni i pani non si rompano, giacchè il commercio li preferisce intieri (1).

§ 1819. — **Procedimento inglese.** — Non del piombo metallico, ma del litargirio valgonsi i fabbricanti che seguono questo metodo: bagnano essi il litargirio, quale proviene dalle fonderie, con una soluzione di acetato neutro di piombo, in modo da ottenerne una polvere umida. Questa essi pongono sopra una lastra metallica, e sovra essa fanno scorrere continuamente un cilindro scanalato, il quale smuove il litargirio e lo rimescola: questa operazione si fa in uno spazio circoscritto, in cui si fa pervenire acido carbonico, fintantochè

scanalati, ed operando per la separazione totale del carbonato entro l'acqua. Il prodotto è quindi convenientemente triturato e macinato, ecc.

(1) Il signor Rodgers modificò il metodo olandese nel seguente modo, che riesce più pronto e meno spiacevole nella sua esecuzione. Sopra stuoie o telai (*chassis*) disposti in una camera, si pongono lastre di piombo piegate a modo di $\wedge$, le quali sono collocate l'una accanto all'altra, senza toccarsi. Sotto i telai si dispongono alcuni vasi contenenti acido acetico, o liquidi acescenti, come birra, ecc. In altri vasi si pongono materie capaci di fermentare vuoi spontaneamente, vuoi con addizione di lievito. La camera si chiude esattamente, e si tiene oscura: tre volte nelle 24 ore vi si lancia alquanto vapore acquoso per promuovere l'evaporazione di una parte dell'acido acetico. La temperatura della camera vuole essere mantenuta a $+20^{\circ}$, o $+25^{\circ}$. In 20 giorni per lo più il piombo in lastra è tutto convertito in carbonato. — V. *Technologiste* 1850, p. 322.

L'acido carbonico si può ancora economicamente produrre ponendo nella camera alquanto carbone ad ardere in un caldanino.

tutto il litargirio riesce convertito in carbonato. L'acido carbonico è fornito dalla combustione del coke.

§ 1820. — **Procedimento di Clichy.** — A Thenard devesi il merito d'avere immaginato questo modo di fabbricazione della cerusa. L'apparecchio, che è rappresentato dalla figura 552, è quello che molto acconciamente serve all'uopo: A, è un ampio tino di legno, in cui trovasi un agitatore BC, che mettesi in movimento con opportuno meccanismo. Pongonsi in questo recipiente litargirio in polvere e soluzione d'acetato neutro di piombo, ovvero acido acetico. Lasciansi il liquido e l'ossido in contatto, e si rimescolano col mezzo dell'agitatore finchè il liquido venga a segnare all'areometro di Baumé da 17 a 18 gradi. Cessata l'agitazione, e rischiaratasi alquanto la soluzione, la quale è di acetato di piombo tribasico, si spilla questa col mezzo della chiave *d*, e si fa cadere in un secondo tino E, dove ancora pel riposo si separano i corpi stranieri che il rendono torbido, e d'onde, limpidissimo, si fa fluire per mezzo d'una chiave e d'un imbuto nel serbatoio *ff*, che è quello appunto dove si fa reagire con esso l'acido carbonico. D D è un forno da calce, dove col mezzo del coke o del carbone vegetale si cuoce pietra calcare: il lavoro vi è continuo; un coperchio ne chiude l'orifizio, e sforza l'acido carbonico a prendere la direzione del tubo *a*: *b* è una cassa ripiena d'acqua, in cui trovasi una *vite d'Archimede*, od elice, la quale è così congegnata, che rotando vivamente intorno al suo asse, prende, col suo orifizio superiore, l'acido carbonico portato dal tubo *a*, lo sforza a passare attraverso all'acqua in cui essa è immersa, ed uscire così lavato pel suo estremo inferiore, dove, attraversando il liquido, viene a raccogliersi in *k* ed a passare pel tubo *g g*: questo è stabilito orizzontalmente sopra il serbatoio *ff* (1), sostenuto in S da braccia di ferro, e da aste verticali, ed emette un gran numero di tubi di rame, i quali dirigonsi verticalmente e si aprono presso il fondo, immergendosi nella soluzione d'acetato di piombo, e lanciandovi l'acido carbonico. La corrente di acido carbonico reagente sulla soluzione ne determina ben tosto la precipitazione del carbo-

(1) Questo serbatoio è munito di coperchio, attraverso a cui passano i tubi portanti l'acido carbonico, il cui numero può variare secondo la quantità di materia che si lavora, e che può ascendere fino ad 800. La uniforme e regolare distribuzione dell'acido carbonico è favorevole all'utile impiego del medesimo, ed alla pronta precipitazione della cerusa.

nato, sicchè dopo un certo numero d'ore di gorgogliamento il liquido è ridotto ad essere soluzione di acetato neutro di piombo. Si cessa allora la corrente dell'acido carbonico, e si lascia il liquido al riposo, poi, chiaro per sedimentazione, si spilla nel serbatoio *m*, d'onde col mezzo della pompa P, si spinge nuovamente nel tino A, a reagire con altro litargirio, ed a servire nuovamente ad altra operazione. Spillato il liquido, resta in fondo ad *ff* il sedimento di carbonato di piombo, che per mezzo d'un' ampia apertura (che sta chiusa durante la reazione con un grosso turacciolo) si fa cadere nella cisterna *o*; si lava il fondo di *ff* con alquanta acqua, che cade essa pure in O. Quivi si agita il carbonato coll'acqua che insieme vi cadde, poi si abbandona al riposo: l'acqua di lavatura si riporta nel tino A. La poltiglia molle di carbonato di piombo si versa entro forme di terra, non verniciata, o di gesso, e si converte così in pani pel commercio.

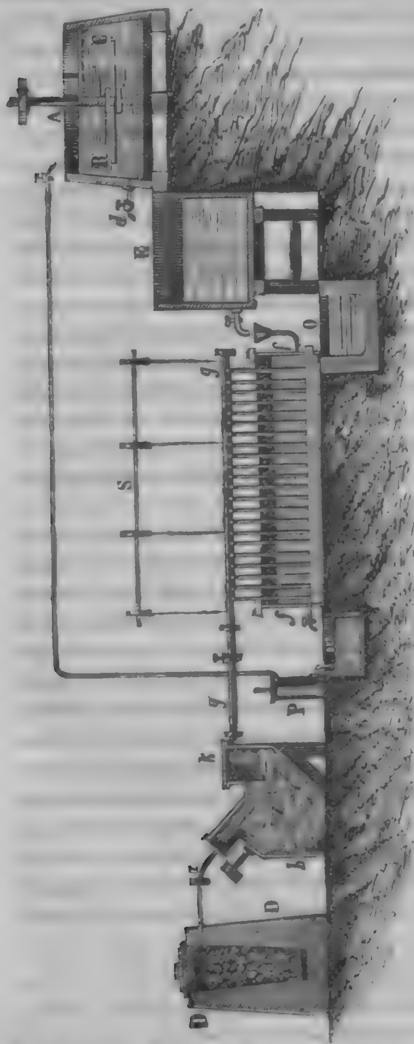


Fig. 552

§ **1821**. — Parecchi altri metodi di fabbricazione del carbonato di piombo si proposero: così all'acetato di piombo si può sostituire il nitrato, il quale, in contatto con litargirio, fornisce un sale basico scomponibile dall'acido carbonico: così taluno suggerì di dividere sottilmente il piombo agitandolo, ridotto in granaglia, misto con acqua entro un barile girante intorno al suo asse: sottilmente polverizzato il piombo riesce grandemente disposto alla ossidazione, così che esposto all'aria, prontamente si cangia in ossido idratato, che con grande facilità si converte in carbonato quando gli si fornisca una corrente d'acido carbonico: così Chenot propose d'impiegare per la preparazione della cerusa il piombo precipitato per via d'altri metalli dai sali piombici, giacchè lo stato di divisione in cui esso si trova il rende pronto ad ossidarsi: per procurarsi economicamente il piombo egli càlcina a blando calore la galena pura entro un forno a riverbero, con che essa si cangia quasi per intero in solfato, cui egli scompone per isolarne il piombo col farlo reagire con ferro o zinco in presenza di un liquido leggermente acido. Abbiamo già detto come piombo diviso in tal maniera si ottenga nella preparazione dello stannato di soda (§ 1790).

§ **1822**. — Il carbonato di piombo, come prodotto di assai elevato prezzo, si trova raramente puro in commercio; nè ciò avviene sempre per avidità di lucro per la parte dei fabbricanti, ma piuttosto per la necessità in cui questi si trovano di somministrare la loro merce a basso prezzo. La materia che più spesso si unisce alla cerusa è il solfato di barita, il quale si trova in pressochè tutte le ceruse a buon mercato. La cerusa di Venezia ne contiene quasi sempre la metà del suo peso; quella di Amburgo i due terzi; alcune ceruse olandesi ne tengono fino a 75 %. Adoprasi per tale sofisticazione ora il solfato di barita naturale (spato pesante) ridotto a polvere sottile con mezzi meccanici; ora il solfato di barita ottenuto per precipitazione dal cloruro di bario scomposto col mezzo di un solfato (1). Si adultera pure il carbonato di piombo con solfato di piombo, il quale è per lo più residuo della fabbricazione dei mor-

(1) Kuhlmann suggerì di trarre partito dell'acido cloridrico che non si condensa nelle fabbriche di prodotti chimici, conducendolo a reagire con carbonato di barita naturale; e quindi scomporre il cloruro di bario con solfato di soda, o con acido solforico debole, affine di ottenere il solfato di barita precipitato per uso delle arti.

denti d'allumina: il carbonato di calce naturale, il carbonato di barita, talvolta argille bianche o solfato di calce, s'introducono per frode nella cerusa. Queste ultime adulterazioni sono le meno frequenti, a cagione della piccola densità delle sostanze accennate, che troppo si scosta da quella della legittima cerusa (1). Si riconoscerà facilmente essere la cerusa pura quando si disciolga per intero nell'acido nitrico debole o nell'acido acetico; il solfato di barita e quello di piombo, come il solfato di calce e l'argilla, non si discioglierebbero: si discioglierebbero i carbonati di calce e di barita. A riconoscere la presenza di questi due carbonati basterebbe precipitare il piombo con acido solfidrico; il liquido superstite non deve dare residuo per mezzo della evaporazione, quando la cerusa sia pura; se coll'evaporazione del liquido si ottiene un residuo fisso, lo si ridiscioglierà in molt'acqua, ed in una porzione di esso s'istillerà alquanto acido solforico, il quale darà un precipitato bianco granoso se la cerusa conteneva carbonato di barita. In un'altra porzione del medesimo liquido si verseranno alcune gocce d'ossalato d'ammoniaca, le quali, se la cerusa conteneva carbonato di calce, daranno un precipitato di ossalato di calce.

Il solfato di piombo, il solfato di barita, l'argilla non si disciolgono nell'acido nitrico, nè nell'acido acetico. Essi pertanto rimangono come residuo insolubile, quando la cerusa adulterata si discioglie negli acidi accennati. Lo stesso dicasi del solfato di calce che è poco solubile. Il solfato di piombo si annerisce per l'acido solfidrico; si scompone alla fiamma riducente del cannello, e dà un globetto di piombo. Il solfato di barita insolubile nell'acqua e negli acidi, scaldato sul carbone alla fiamma riducente del cannello, si converte in solfuro di bario, che colora in nero una lastra d'argento, su cui si collochi insieme ad una goccia d'acqua: disciolto nell'acido acetico o cloridrico, fornisce con acido solforico solfato di barita. Il solfato di calce, lavato con acqua stillata, vi si discioglie sensibilmente; la soluzione sua precipita con ossalato d'ammoniaca (ossalato di calce) e con un sale di barita (solfato di barita).

L'argilla bianca si distingue all'aspetto, alla plasticità, all'insolu-

(1) A correggere la tinta giallognola del carbonato di piombo, puro od adulterato, usano alcuni fabbricanti mescervi vuoi alquanto azzurro di Berlino, vuoi alquanto nero di fumo.

bilità negli acidi, alla sua inalterabilità alla fiamma riducente: fusa con potassa in cassolina d'argento, si fa solubile negli acidi: dalla soluzione si può facilmente isolare la silice, l'allumina.

§ 1823. — Il carbonato di piombo puro, calcinato per qualche tempo, perde interamente l'acido carbonico, e prende il colore del litargirio. Il sig. Stein ha osservato che la cerusa del commercio di buona qualità, sottoposta alla calcinazione a calore rosso, perde da 15 o 16 $^0/_0$ del suo peso; in media 14,5. La perdita in peso è tanto minore, quanto maggiore è la proporzione delle materie straniere che vi si mescolarono (specialmente solfato di barita). Sarà pertanto un saggio commerciale semplice e speditivo, il prendere un peso determinato di cerusa, e scaldarlo a calore rosso in un crogiuolo di porcellana, finchè più non perda del suo peso; la cerusa sarà tanto migliore, quanto più la perdita si accosterà al termine medio sopraccennato (1).

Il carbonato di piombo, che altra volta era l'unica sostanza che si impiegasse per dar corpo alle vernici ad olio, resinose, ecc., ha al presente assai minore importanza, dacchè s'introdusse nella pratica l'uso del bianco di zinco, di cui parlammo diffusamente al § 1693.

§ 1824. — **Ossicloruro di piombo; cerusa di Pattinson.** — Dobbiamo qui far menzione di un prodotto industriale che venne suggerito e lodato siccome succedaneo della cerusa. Esso si produce quando si precipita il cloruro di piombo col mezzo di una base alcalina, adoperata in quantità tale che non valga a scomporre che la metà del cloruro. Il prodotto che si ottiene, amorfo, bianco, insolubile, è un ossicloruro di piombo, la cui composizione si esprime dalla formola $PbCl+PbO+HO$ (supposto che siasi seccato a $+100^o$), e che può aversi anidro purchè si scaldi da $+100^o$ a $+175^o$. Pattinson, che istituì ricerche sul modo di ottenere questo prodotto ad uso delle arti, suggerisce di prepararlo nel modo seguente. Prendesi galena, pura se è possibile, e si riduce in polvere finissima, che si tratta con acido cloridrico concentrato entro caldaie di piombo; si adopera l'acido cloridrico quale esce dagli apparecchi delle officine

(1) Non è a dirsi che in questo saggio conviene tener conto della quantità d'acqua che potrebbe meccanicamente contenere la cerusa; perciò dovrebbesi dapprima sottoporre la materia da esaminarsi ad un essiccamento a $+100^o$, quindi operare la calcinazione sulla materia seccata.

a soda, che lo forniscono a bassissimo prezzo. La reazione è accompagnata da svolgimento d'acido solfidrico, il quale può condursi a bruciarsi in un apparecchio contiguo alle camere di piombo, nelle quali si fabbrica l'acido solforico. Il piombo si converte in cloruro: questo si discioglie entro acqua bollente. Là soluzione calda si scompone con una quantità d'acqua di calce che contenga un po' meno di 1 eq. di calce per 1 eq. di cloruro di piombo; la mescolanza dei due liquidi vuol essere fatta rapidamente.

Per preparare il cloruro di piombo puro, si tratta la galena con acido cloridrico concentrato e bollente, finchè non si faccia più reazione: si decanta il liquido chiaro e bollente in un vaso, in cui raffreddandosi esso depone cloruro di piombo: il liquido ricco ancora d'acido cloridrico è riportato sulla galena superstite a produrre nuovo cloruro di piombo, ecc. Questo prodotto, lavato con acqua, non contiene più ferro, e perciò si presta alla produzione d'una cerusa bianca. In un tino si pongono da 6 a 7 chil. di cloruro di piombo, vi si aggiungono 4 o 5 ettolitri d'acqua bollente (1), la quale si scalda col vapore, mentre si muove continuamente con un agitatore. La soluzione bollente deve contenere 13 gr. di cloruro di piombo per ogni litro. Si fa d'altra parte un'acqua di calce diluendo calce idratata nell'acqua a comune temperatura (+10° o +12°): 1 litro di questa soluzione contiene gr. 1,298 di calce. Si fa mescolanza di volumi eguali d'acqua di calce e di soluzione bollente di cloruro di piombo; la mescolanza si trova appunto nella condizione che 1 eq. di cloruro reagisca con alquanto meno di 1 eq. di calce. La mescolanza si fa vivamente perchè la scomposizione riesca uniforme. Il precipitato che si ottiene per tal modo è l'ossicloruro di piombo, il quale si sostituisce con molto vantaggio al carbonato di piombo, siccome quello che ha molto corpo, e copre meglio della cerusa. Questo procedimento, che certamente è economico là specialmente dove si ha l'acido cloridrico a vil prezzo, e dove la galena può aversi comodamente, presenta tuttavia l'inconveniente di esigere l'impiego di masse considerevoli di liquido per disciogliere il cloruro di piombo e la calce, e la consumazione di notevole proporzione di combustibile per riscaldare la soluzione di cloruro di piombo (2).

(1) Giova adoperare a quest'uopo acqua per quanto puossi esente da solfati e carbonati.

(2) *Technologiste* 1850, p. 117; e 1853, p. 342.

Il prodotto è bianco, se puro: quando avesse tinta leggermente bruna, la si correggerebbe aggiungendovi alquanto azzurro (1).

Bismuto.

§ **1825**. — Del procedimento, semplicissimo d'altronde, col quale si estrae il bismuto dai minerali, nei quali esso trovasi allo stato nativo, già dicemmo al § 890. Nè di questo metallo ci rimane a dire gran fatto, sicchè ci stringeremo ad accennare ai metodi coi quali esso si separa dagli altri metalli nei procedimenti analitici, e se ne determina la quantità.

Il bismuto si determina nelle analisi allo stato d'ossido di bismuto, il quale rappresenta 89,87 $^0/_0$ del suo peso di bismuto metallico.

Quando si abbia soluzione di nitrato di bismuto, se ne precipiterà il metallo in carbonato, aggiungendo alla soluzione un eccesso di carbonato d'ammoniaca. Si precipita il carbonato di bismuto sotto

(1) Negli Stati Sardi trovansi assai abbondanti le vene di solfuro di piombo o galena, spesso argentifera. Parecchie si scavano per l'estrazione del minerale. Nel 1858 annoveravansi 37 miniere in concessione, delle quali tuttavia sole 25 in coltivazione. Citiamo particolarmente le miniere della Moriana (presso Modane), quelle di Pesey e Macot nella Tarantasia; quelle e queste coltivate da società: poi le miniere di Monteponi, di Montevecchio e di Rosas (prov. d'Iglesias), le quali, specialmente le due prime, sono in via di attiva coltivazione coll'impiego di 550 e più operai: e le miniere di San Vito, Villapuzzu e Villagrande (prov. di Lanusei). La produzione complessiva di queste miniere si può calcolare approssimativamente a 350000 chil. di galena. Parecchie sono le officine metallurgiche nelle quali si lavora il minerale o greggio o convertito in slicco, per l'estrazione del piombo, per lo più argentifero. Importantissima è quella di Albertville in Savoia, nella quale si lavorano i minerali di Pesey e Macot: la sua produzione annua è di 3000 quint. di piombo argentifero. A Nizza, a Genova, alla Spezia sono attivate officine pel trattamento del minerale proveniente dalla Sardegna. Nello stabilimento di Albertville v'ha pure un edificio di granulazione del piombo, che è retto dal governo, e produce annualmente da 1000 a 1200 quint. di piombo da caccia. Le fabbriche di cerusa degli Stati Sardi sono in numero di 12 e poste tutte a Genova e nelle vicinanze. Fabbricano esse da 6 a 7000 quint. di carbonato di piombo. Il metodo generalmente seguito è quello detto alla olandese. — V. *Notice statistique de l'industrie minérale des Etats Sardes. Turin* 1858, per cura del sig. Despine, ispettore delle miniere.

forma di polvere bianca quasi insolubile nell'acqua. Si preferisce il carbonato d'ammoniaca ai carbonati di soda e di potassa, poichè di questi il primo non lo precipita compiutamente, il secondo fornisce un precipitato che pertinacemente ritiene potassa. Se la soluzione del sale di bismuto fosse concentrata, gioverebbe aggiungervi acqua: se un precipitato di sottonitrato si formasse, questo fatto non toglierebbe nulla all'esattezza della determinazione. Ad ogni modo, fatta addizione del carbonato d'ammoniaca, si scalderà per poco il miscuglio, e si avrà tutto il metallo precipitato in carbonato. Si filtra il liquido, e si raccoglie il precipitato lavandolo sul filtro; poi si secca il filtro, e si brucia: il carbonato di bismuto si calcina finchè siasi convertito in ossido, di cui si determina il peso.

Col carbonato di bismuto è più che in altri casi necessaria la precauzione di separarlo quanto più si può dal filtro, e calcinarlo separatamente, e bruciare il filtro sul coperchio del crogiuolo, giacchè l'ossido di bismuto con grande facilità si riduce a metallo. La calcinazione del carbonato si farà sempre in crogiuolo di porcellana, giacchè il platino potrebbe esserne aggredito.

Il nitrato di bismuto, scaldato in crogiuolo di porcellana, si scompone come il carbonato, e si converte in ossido. Quando adunque si abbia una soluzione di puro nitrato di bismuto, basterà evaporare il liquido e calcinare il residuo fisso, fino a compiuta scomposizione.

Dalle soluzioni dei sali di bismuto, si può isolare questo metallo allo stato di solfuro; l'acido solfidrico infatti converte l'ossido di bismuto in solfuro insolubile anche in presenza degli acidi. Se la soluzione è molto concentrata, vi si aggiunge acqua, ed insieme acido acetico che impedisca la precipitazione d'un sale basico.

Il solfidrato d'ammoniaca precipita esso pure il bismuto in solfuro, che è insolubile anche in eccedenza di reagente.

Quando siasi raccolto il solfuro di bismuto, giova trasformarlo in ossido per pesarlo: perciò il solfuro si fa reagire con acido nitrico concentrato, finchè compiuta ne sia l'ossidazione: si ridiscioglie la materia salina ottenuta (misto di solfato e nitrato) con acqua acidulata d'acido nitrico od acetico, e se ne precipita il bismuto con carbonato d'ammoniaca, come fu detto precedentemente.

§ **1826**. — Da quanto dicemmo finora si comprende come la separazione del bismuto dai metalli od ossidi metallici, coi quali può trovarsi associato, non presenti difficoltà.

Così coll'acido solfidrico si separerà il bismuto dal ferro, dal niccolo, dal cobalto, dallo zinco, ed in genere dai metalli che il precitato reagente non precipita in solfuro.

Dallo stagno si separerà il bismuto col mezzo dell'acido nitrico, il quale discioglie questo in nitrato, e converte lo stagno in ossido insolubile (§ 828).

Dal piombo si separerà il bismuto col mezzo dell'acido solforico, ossidandoli ambidue e disciogliendoli con acido nitrico, evaporando l'eccedenza dell'acido, ripigliando la massa salina con acqua acida per aggiunto acido acetico, e precipitando il piombo col mezzo dell'acido solforico (§ 1806).

§ **1827**. — **Saggio d'un minerale di bismuto.** — Il saggio per via secca dei minerali di bismuto ha molta somiglianza con quello dei minerali ossidati di piombo. Se si trattasse di un minerale che contenesse solo bismuto nativo, basterebbe il fonderlo con un flusso capace di vetrificare la matrice; ma l'addizione d'una materia riducente riesce necessaria, giacchè per lo più una parte del bismuto trovasi allo stato d'ossido. Pertanto una presa determinata di minerale si mesce con tre volte il suo peso di flusso nero, e con esso si fonde in un crogiuolo di terra refrattaria. La capacità di questo non dev'essere occupata dal miscuglio che pei $^2/_3$ affinchè vi sia spazio sufficiente per l'inevitabile rigonfiamento delle materie reagenti. È necessaria precauzione non sottoporre il crogiuolo a troppo forte riscaldamento, per evitare la perdita d'una parte del bismuto che si volatilizzerebbe. Per questa ragione cercasi di dare alle scorie la massima possibile fusibilità, mescolando al flusso nero od al carbonato di soda unito a polvere di carbone alquanto borace deacquificato.

Rame.

§ **1828**. — Del rame e delle sue combinazioni dicemmo a § 905 e seguenti, e mano mano che l'occasione se ne offerse, accennammo a quei composti nei quali la natura presenta il detto metallo, da estrarsene per mezzo di operazioni opportunamente condotte. Resta pertanto che qui si compisca la storia del rame con una succinta esposizione dei procedimenti metallurgici che lo riguardano, e delle altre operazioni tecniche colle quali questo metallo si volge a benefizio delle arti.

§ **1829**. — **Estrazione del rame dai suoi minerali**. — I procedimenti che per tale oggetto si seguono, debbono variare necessariamente secondo l'indole varia dei minerali. Per quelli nei quali il rame si trova allo stato d'ossido libero o combinato, null'altra cosa occorre se non ridurre il metallo ed isolarlo dalle materie straniere, ossia dalla matrice, convertendo queste in iscorie col mezzo di opportuni fondenti.

Pei minerali nei quali il rame si trova allo stato di solfuro unito al solfuro di ferro (e sono questi i più frequenti, cioè la calcopirite, il rame solforato), il procedimento riesce alquanto più complicato: è d'uopo sottoporre il minerale a torrefazione condotta a tal segno, che scomposto il solfuro di ferro, questo si converta in ossido, rimanendo tanto di solfo da potersi ancora combinare col rame, e formarne un solfuro; fondere quindi la materia torrefatta, e scorificare con opportuni fondenti il ferro ossidato; ripetere queste operazioni quanto basta finchè si abbia una metallina in cui tutto il rame siasi concentrato con poco ferro. Torrefare ancora questo prodotto, quindi ridurlo per ottenere rame metallico, il quale poi si assoggetta ad opportuno raffinamento perchè se ne eliminino quei metalli stranieri che esso potesse contenere.

Questi procedimenti possono variare nella forma a seconda della natura dei minerali che si lavorano: essi poi si modificano in modo speciale quando trattasi di minerali argentiferi: del quale caso particolare diremo parlando della metallurgia dell'argento.

§ **1830**. — **Riduzione del rame dai minerali, nei quali esso trovasi allo stato d'ossido libero o combinato**. — A questa categoria si riferiscono gli ossidi di rame (protossido e sottossido) ed i carbonati

(malachite ed azzurrite). Prendiamo ad esempio del procedimento acconcio al trattamento di tali minerali quello che si seguì a Chessy (presso Lione) (1). Il minerale che colà si lavorava era un misto di azzurrite e di sottossido di rame (2).

La riduzione di questo minerale si eseguiva entro un forno a manica di costruzione speciale, quale si scorge rappresentato dalle figure 553 e 554. La prima rappresenta la sezione orizzontale del forno all'al-

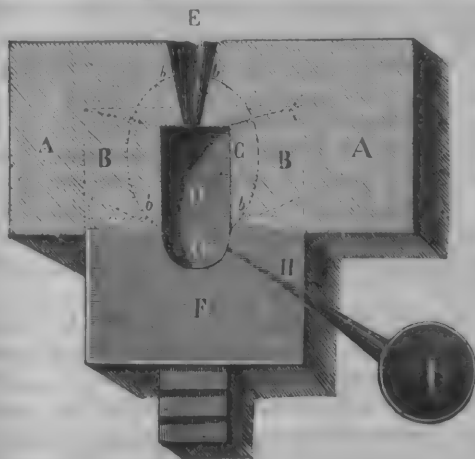


Fig. 553

(1) Trattamento analogo sarebbe da seguirsi quando si avessero minerali di rame nativo.

(2)

Composizione del minerale di Chessy.

minerale ossidato	ricco	povero
Sottossido di rame	86	45
Sesquiossido di ferro	4	20
Matrice silico-alluminosa	5	30
Acqua	4	5

minerale carbonato, triturato e lavato	ricco	povero
Protossido di rame	45	30
Protossido di ferro	1	2
Matrice silico-alluminosa	30	52
Acido carbonico ed acqua	23	15

tezza dell'ugello, la seconda ne mostra la facciata anteriore. Il massiccio del forno A A è costrutto con mattoni comuni e corroborato da



Fig. 554

armature di ferro: la camicia BB è fatta con mattoni refrattarii; la cavità interna del forno C è elittica, siccome il mostrano le due figure colle linee punteggiate *bb*, e le sue dimensioni si vanno allargando dall'alto al basso, per poi restringersi nuovamente verso la parte inferiore o crogiuolo. La parte anteriore del forno è chiusa con lastre quadrilatere di ferro intonacate d'argilla: D è il suolo costrutto con mattoni refrattarii cementati con argilla e quarzo; E è l'ugello; F è un piano costrutto con argilla, corroborato con costruzione in muratura e spranghe di ferro, a cui si ascende per mezzo d'una piccola

scala; G è il crogiuolo, scolpito nel piano F, il cui fondo sta di livello col suolo del forno D: esso è rivestito internamente da una brasca di carbone in polvere ed argilla. Il crogiuolo comunica, col mezzo d'un canale H, con un serbatoio o bacino I, in cui si raccoglie il prodotto della riduzione. La ricchezza media del minerale che si fonde in questo forno è di 27 % incirca di rame. Gli si aggiunge il 5 % di calce caustica, ed alquante scorie di operazioni precedenti. Per 200 parti di mescolanza di minerale e calce viva s'impiegano 150 parti di coke. Il metallo ridotto e le scorie si radunano nel basso del forno; le scorie si tolgono a misura che si presentano: in capo a 12 ore incirca il crogiuolo è pieno di metallo fuso, che si fa fluire pel canale H nel sottoposto serbatoio I. Tolgonsi dalla superficie del metallo, che qui si raduna, le scorie, poi sovr'esso si versa alquanta acqua, la quale determina la formazione d'una crosta, o focaccia, di poco più di 1 centimetro di spessezza, che si distacca e si toglie: con nuova acqua si promuove la formazione di una seconda crosta, ecc. Questo prodotto è *rame nero* (ossia rame impuro) che si assoggetta poi al raffinamento in un forno a riverbero. In questo trattamento per lo più si ottengono scorie le quali non racchiudono che minime proporzioni d'ossido di rame. Quelle che più ne sono ricche (0,7 %) hanno colore nero: esse si generano quando manca la base calcare. Perciò si cerca d'impedire che ciò avvenga. È pure cosa di grave momento in questa operazione la temperatura a cui il forno lavora: se troppo calda procede la fusione, facilmente passa una parte dell'ossido di rame nelle scorie, le quali non dimorano bastantemente nel forno in contatto col carbone perchè si effettui la riduzione. Per un'analoga ragione i minerali i più ricchi sono pur quelli che si lavorano con perdita più facile di notevole proporzione di rame, giacchè la fusione procede troppo rapida, e l'ossido di rame trattenuto dalle scorie non ha campo a ridursi. Si ovvia a questo danno coll'impiego di quantità conveniente di fondente, ovvero col scemare la forza dell'aria della soffieria. Le scorie che si staccano dal metallo fuso contengono una certa quantità di rame che può ascendere a 4 o 5 %. Generansi queste scorie dall'influenza dell'aria sul bagno metallico; si ossida per questa ragione gran parte del ferro con alquanto rame, e gli ossidi si scorificano dalla silice che staccasi dalla brasca del crogiuolo. Il rame nero prodotto dalla descritta operazione ha composizione variabile: puossi tuttavia stabilire che in

media esso contenga da 7 ad 8 % di ferro: avvertasi che quello che si prende alla superficie del bagno metallico è più abbondante di ferro che non è quello che si raccoglie dal fondo, giacchè tanto meno denso è il rame nero quanto più è ferrifero (1).

Il trattamento dei minerali di rame ossidati può pure eseguirsi in un forno a riverbero, in cui il minerale si fonda, misto con carbone e con una conveniente quantità di calce, proporzionata alla qualità ed alla quantità della matrice, e con aggiunta di scorie; puossi per tal modo ottenere un rame nero quasi esente da solfo e da ferro (2).

§ **1831**. — **Estrazione del rame dai minerali, nei quali esso si trova allo stato di solfuro.** — Il metodo che per tale oggetto si segue consiste, come dicemmo, in una serie assai complicata di operazioni, le quali possono riassumersi nelle seguenti:

1° Torrefazione del minerale.

2° Fusione del minerale torrefatto. Il prodotto è una prima metallina (3).

3° Torrefazione della metallina conseguita nella precedente operazione.

4° Fusione della metallina torrefatta: il prodotto è una metallina *ricca* o concentrata (4).

(1) Composizione di un rame nero proveniente da operazioni di riduzione condotte secondo il metodo descritto:

Rame	89,30
Ferro	6,50
Protossido di ferro	2,40
Acido silicico	1,30
Solfo	0,34
Perdita	0,16
	100,00

(2) In alcune officine la estrazione del rame dai minerali ossidati si fa non per diretta riduzione, ma fondendo i detti minerali con altri che sono solforati. Si ottengono così metalline, le quali si trattano poi ulteriormente con ossidazioni e riduzioni, siccome diremo in appresso.

(3) Metallina greggia, *rohstein* dei Tedeschi. *Matte cuivreuse* dei Francesi.

(4) *Concentrationsstein* dei Tedeschi.

5° Torrefazione della metallina ottenuta nella precedente operazione.

6° Fusione della metallina torrefatta: si ottiene come prodotto il *rame nero.*

7° L'affinamento del rame nero. Operazione questa che comprende: 1° l'ossidazione e l'eliminazione dei metalli stranieri; 2° la riduzione dell'ossido di rame che si formò nel primo affinamento, il che rende il rame malleabile (1).

§ **1832.** — 1° *Torrefazione.* — Questa operazione si eseguisce in modi diversi nelle diverse officine. Essa ha per iscopo di scacciare dal minerale le materie volatili, quali sono l'acqua, il solfo, l'antimonio, l'arsenico, le materie bituminose, ecc.; concorrono a produrre l'effetto tanto l'azione del calore quanto l'afflusso dell'aria. Una parte del minerale si ossida e si dispone alla scorificazione. Può eseguirsi la torrefazione entro apparecchi di dimensioni e di forme diverse, in forni a riverbero, ovvero in forni aperti, od anche in mucchi: in quest'ultimo caso fassi sul suolo uno strato di minerale minuto, e sovr'esso disponsi uno strato *a a* (fig. 555) di forma quadrata di legno

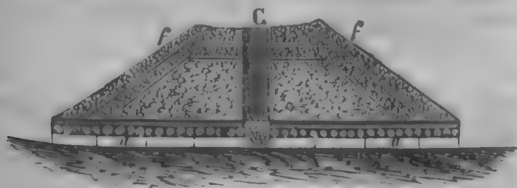


Fig. 555

in bastoni grossi, i quali si dispongono in modo che rimangano tra essi 4 od 8 canali, i quali partendo dagli angoli od anche dalla metà dei lati, vengano a confluire nel mezzo del mucchio in un canale principale C. Sopra il legno si accumula il minerale, il quale si deve disporre in modo che i grossi pezzi si trovino nel mezzo; sovr'essi

(1) Di queste operazioni, la prima vien detta dai Tedeschi ***rohgahrmachen***, quasi affinamento greggio: la seconda ***hammergahrmachen***, ossia affinamento che rende il rame malleabile.

si pongano i pezzi minori, e risulti così una piramide quadrilatera tronca, le cui facce *f f* e la base superiore si compiscano con minerale in polviscolo. Nel fondo del canale centrale C si pone alquanto combustibile, a cui si pone fuoco. La combustione si comunica ben tosto alla massa piritosa: in sul principio, poca essendo la quantità del solfo che si svolge, questo arde tutto in acido solforoso; poi, comunicandosi il calore alla massa della pirite, cominciano ad apparire vapori di solfo, i quali si condensano sugli orli del canale C. Usasi in alcuni luoghi praticare sulla superficie del mucchio qua e là infossature, nelle quali si condensa vapore di solfo, che, liquido, si toglie con cucchiai di ferro, e si versa entro acqua a solidificarsi (1).

La torrefazione di un mucchio, avente 10 metri di lato alla base inferiore, 3 metri di lato alla base superiore e 2,50 incirca d'altezza, dura 20 settimane incirca, e talvolta, se la stagione corre sfavorevole, fino a 30 settimane. Per lo più una sola torrefazione non basta, ed il minerale stesso si assoggetta ancora una o due volte al medesimo trattamento.

La torrefazione dei minerali poco solforati e ricchi di rame si fa spesso in forni di semplicissima costruzione, risultanti da un muro principale, contro cui si costruiscono in direzione ad esso verticale altri muricciuoli, dai quali emergono parecchie caselle (fig. 556). Nel muro principale sono praticati canali *o o*, che si aprono in ciascuna casella, e pei quali si determina un tirante d'aria, che alimenta la combustione. Sul suolo di una casella si fa uno strato di legno.

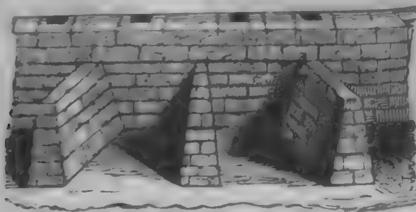


Fig. 556

(1) Si purifica questo solfo con procedimenti di sublimazione. Per lo più esso è arsenifero.

poi sovr'esso si ammucchia il minerale: la combustione del legno si comunica al solfo, ecc. Il minerale torrefatto in una casella si sottopone ad una seconda o ad una terza torrefazione, facendolo passare nelle caselle adiacenti, nelle quali il lavoro si eseguisce nella medesima maniera che già fu detta.

Nella torrefazione non debbesi spingere l'eliminazione del solfo a segno da discacciarlo compiutamente; una parte del solfo deve rimanere per combinarsi col rame nella operazione seguente.

§1833. — 2° *Fusione del minerale torrefatto.* — Si eseguisce questa operazione in un forno fusorio (*schachtofen* dei Tedeschi, *fourneau à cave* dei Francesi), la cui costruzione è rappresentata dalle figure 557, 558 e 559: A è il cavo del forno; B il ventre; CC sono gli ori-



Fig. 557



Fig. 558

fizii pei quali s'introducono gli ugelli di una macchina soffiante. La parte inferiore del forno è formata da una pietra G inclinata verso le due aperture DD, per le quali si fa fluire la materia fusa, la quale

pei canali E E praticati nel suolo dell'officina si raccoglie nei bacini o serbatoi F F. Le pareti del forno sono formate da mattoni refrattarii

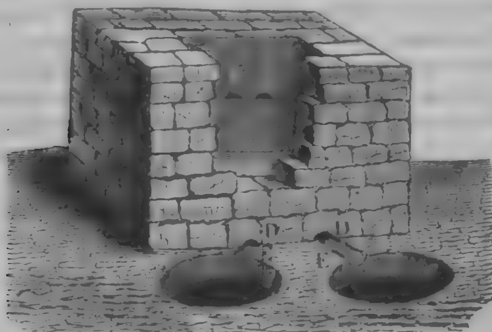


Fig. 559

e di pietre silicee. L'altezza del forno è di 5 a 6 metri. Gli ugelli sono a circa 60 cent. d'altezza dal fondo. Il forno è sormontato da un cammino di 12 a 14 metri, pel quale si disperdono i prodotti gasosi. Il minerale torrefatto è misto con coke. Mentre il forno è in azione, apronsi alternativamente ora l'una ora l'altra delle aperture D, sicchè si riempie or questa or quella delle due cavità F F. A facilitare la fusione si aggiunge al minerale, se è d'uopo, un fondente. Nei serbatoi F F la massa liquida si separa in due strati, dei quali il superiore è costituito da scorie, l'inferiore da una metallina: quelle si compongono essenzialmente da silicato di protossido di ferro, a cui vanno spesso uniti parecchi altri silicati; questa si compone di solfuro di rame misto ancora a solfuro di ferro. Le scorie vanno raccogliendosi a misura che si presentano, e talvolta, mentre sono liquide, si modellano entro stampi, e se ne fanno mattoncelli che servono alla costruzione: scoperta la metallina, la si lascia raffreddare; essa si solidifica alla superficie, ed allora se ne esporta la parte indurita in forma di focacce circolari: mentre vuotasi uno dei serbatoi, si riempie l'altro, nel quale si procede a sua volta alla medesima operazione che abbiamo descritta. La ricchezza delle metalline è varia secondo la natura del minerale, e può oscillare tra il 20 ed il 60 $^0/_0$.

§ 1834. — 3° *Torrefazione della metallina ottenuta colla precedente operazione.* — Col torrefare la metallina greggia si cerca di ossidare, quanto più puossi, i materiali che la compongono, e specialmente di ossidare ed eliminare il solfo; questa operazione si eseguisce essa pure vuoi in mucchi, vuoi in forni di costruzione analoga a quella che è rappresentata dalla figura 556. La torrefazione si ripete 3 o più volte, talvolta fino ad 8 volte successive, e si spinge più o meno innanzi, secondo la ricchezza della metallina e secondo che si ha in mente di ottenere od una metallina più ricca o direttamente il rame nero (1).

§ 1835. — 4° *Fusione del prodotto della precedente torrefazione.* — Si eseguisce questa fusione in un forno per costruzione analogo a quello che già descrivemmo al § 1833. Si aggiunge alla metallina torrefatta alquanto di scorie ricche della fusione precedente, affine di scorificare l'ossido di ferro. Durante questa operazione si discacciano pure i metalli volatili. Si conseguono pertanto scorie essenzialmente ferrifere; poi una metallina ricca in cui il rame trovasi concentrato, ed insieme a questi prodotti una più o meno ragguardevole proporzione di rame nero. Tolte le scorie, si toglie a sua volta la metallina ricca, quindi scoperto il rame nero lo si estrae, gettandovi sopra acqua fredda, facendone focacce, ecc.

§ 1836. — 5° *Torrefazione della metallina ricca ottenuta nella precedente operazione.* — Non differisce essenzialmente questa torrefazione da quella a cui si sottopone la metallina povera; per essa formasi molto sottossido di rame, sicchè la materia torrefatta prende il colore proprio di questo composto. Insieme all'ossido di rame trovasi spesso del rame ridotto, ed una più o meno notevole proporzione di solfato di ferro: quest'ultimo si elimina per mezzo della lisciviazione.

§ 1837. — 6° Alla torrefazione della metallina ricca si fa succedere la sua *riduzione in rame nero.* La quantità del solfo è, per mezzo della torrefazione, così scemata, che più non hassi a temere la formazione del solfuro di rame, o solo se ne forma una piccola proporzione: il rame, che quasi in totalità si trova ossidato, si riduce a

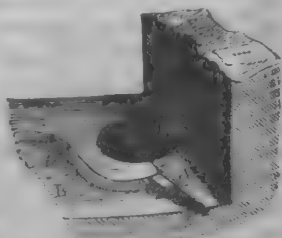
(1) Nel torrefare la metallina si determina la formazione di solfati di ferro e di rame (come pure di niccolo, di cobalto, di zinco, se questi metalli vi si rinvengono). Perciò in alcune officine (Mansfeld, ad esempio) la metallina torrefatta si sottopone ad una lisciviazione, colla quale si estraggono i detti solfati.

metallo, e forma il rame nero, principale prodotto di questa operazione. Egli è ancora in un forno fusorio analogo a quello che fu precedentemente descritto che tale processo si eseguisce. La temperatura vuol essere qui elevata più che nelle precedenti fusioni, e ciò per la minore fusibilità del rame nero; essa debbe tuttavia non eccedere un limite determinato, affinchè in pari tempo e col rame non si riduca il ferro. Questo anzi vuol essere eliminato in forma di scorie; per ciò si aggiungono alla carica del forno scorie provenienti dalla prima fusione (§ 1833) e ricche di silice. Cola nei serbatoi del forno il rame nero, sovra cui si raccoglie ancora una tenue proporzione di metallina; questa si toglie, poi si estrae il rame nero in croste o focacce, come già fu detto. Questo prodotto contiene pel solito da 70 a 90 % di rame metallico. La metallina che si raccoglie sopra il bagno metallico si tratta con quella della precedente fusione.

§ **1838**. — 7° *Raffinamento del rame nero.* — In quest'operazione il rame nero si sottopone ad una valida ossidazione, mercè cui il solfo superstite, il ferro e gli altri metalli che sono più ossidabili del rame, si scorificano o si espellono in forma di vapori. A tal uopo adoprasi spesso un piccolo forno che prende il nome di *petit foyer* presso i Francesi (*kupfergaarhered* dei Tedeschi), e che chiameremo *piccol forno d'affinamento:* è esso rappresentato dalle figure 560 e 561,



Fig. 560


Fig. 561

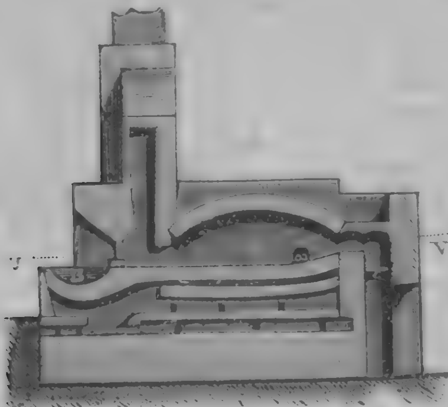
delle quali la prima ne mostra la sezione longitudinale nel verso dell'ugello, l'altra la prospettiva. C, è un crogiuolo emisferico, che ha m. 0,2 incirca di raggio, che è scolpito in una massa di argilla, o di una brasca formata da 1 parte di polvere di carbone, e 3 parti di argilla pesta e passata al setaccio, e che si contiene in una cavità parallelepipedica fatta in muratura. Lo circonda un orlo rilevato sul

piano B, che ne fa più alta la cavità, ma che manca in A, dove perciò risulta un canale che si chiude con una lastra di ferro facente l'ufficio di porta, la quale è destinata a contenere il carbone, e che nella figura 561 sta aperta, siccome fassi quando si debbono eseguire manipolazioni nel forno. T è l'ugello annesso ad un mantice, il cui orifizio c ancia aria nel forno. La brasca dev'essere seccata a dovere prima che si proceda ad un'operazione: per questa si riempie il crogiuolo C di carbone, e sulla parte opposta all'ugello si colloca il rame nero: ben tosto il calore che si produce è sufficiente per determinare la fusione del rame, il quale cola entro il crogiuolo: una nuova carica di rame nero si fonde a sua volta, e così si procede mano mano aggiungendo sempre nuovo carbone, che si sostituisce a quello che va consumandosi. Frattanto formansi scorie, le quali nuotano sopra il rame fuso, e pervenute all'altezza del piano del forno B, incontrano l'orifizio del canale ii', e per esso fluiscono spandendosi sul detto piano. Le prime scorie che si producono sono verdastre, ricche assai d'ossido di ferro: vengono poi scorie colorate in rosso, le quali contengono una ragguardevole quantità di rame ossidato. Durante l'operazione si svolge acido solforoso; o se il rame contiene antimonio o arsenico o zinco, se ne sollevano fumi bianchi, pel volatilizzarsi di questi metalli. Quando il crogiuolo è riempiuto della quantità di rame di cui è capace, l'operaio tuffa nel metallo fuso una spranghetta di ferro, la quale tosto estratta, trae seco una crosta di rame: tuffasi la spranghetta entro acqua fredda, poi si esaminano l'aspetto e la frattura della crosta, e si giudica se il rame sia giunto a sufficiente grado di purezza. Se così è, l'operaio arresta la corrente dell'aria, getta sul carbone acceso acqua che lo spegne, apre il canale A, e per esso toglie dalla superficie del rame i carboni e le scorie che ancora il ricoprono. Dopo ciò si lascia che il rame fuso si raffreddi alquanto e sia prossimo a solidificarsi; allora egli versa sulla superficie del metallo alquanta acqua, la quale determina la formazione di una crosta o focaccia solida, detta *rosetta*, che afferrata immediatamente si stacca dalla parte ancor liquida: tolta la prima crosta, una nuova addizione d'acqua determina la formazione di una nuova rosetta, che a sua volta si toglie, ecc., finchè il crogiuolo sia vuotato interamente. Ogni operazione fornisce da 75 a 100 chil. di rame rosetta (1).

(1) Il procedimento descritto non va esente da inconvenienti e da pericoli nel-

§ **1839**. — Ad affinare il rame usasi in parecchie officine un forno la cui costruzione ed il cui modo di lavoro l'avvicinano ad un tempo al forno a riverbero ed al forno di coppellazione: lo rappresentano le figure 562 e 563. A è il corpo del forno, F è la graticola, su cui si fa

Fig. 562



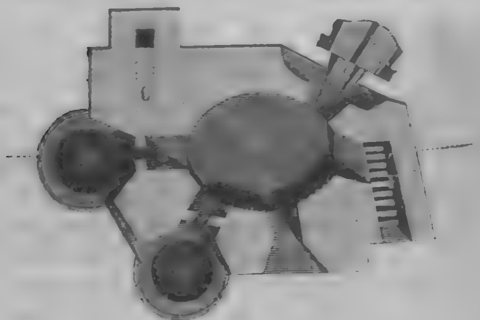


Fig. 563

l'atto in cui si procede alla formazione ed estrazione delle rosette: l'acqua che si getta sul bagno metallico talvolta produce violente esplosioni, con proiezione di materia. Perciò usasi presso alcune officine prendere il metallo liquido con un ucchiaio, e versarlo entro stampi, nei quali si solidifica.

fuoco con legno: la fiamma che questo produce si spande nell'area del forno, e si disperde poi nel cammino C. Il suolo del forno è fatto con brasca (argilla e carbone) battuta fortemente; *t t* sono due ugelli, pei quali si spinge una corrente d'aria nel forno, la quale è così diretta, che spandasi sulla superficie del rame fuso che riempie il suolo. S'introduce il rame nero per l'apertura D, che chiudesi tosto col mezzo di una porta. Fuso il rame, ponsi in opera la macchina soffiante: e comincia tosto a formarsi una scoria sulla superficie del bagno, la quale si toglie mano mano che si mostra. Quando cessa la produzione della scoria, si accresce alquanto la forza del fuoco: il metallo mostra allora come un'apparenza di bollizione, poi dopo qualche tempo si fa tranquillo. Il fonditore va prendendo di quando in quando una mostra del rame, e ne esplora le qualità: poi quando egli giudica che l'affinamento è compiuto, fa fluire il metallo per le due aperture *o o* (che stanno chiuse fino a quel punto) nei due bacini B B, nei quali poi si procede alla formazione delle *rosette* siccome dicemmo precedentemente.

§ **1840**. — 8° *Raffinamento del rame rosetta.* — Nell'operazione che descrivemmo, l'eliminazione dei minerali stranieri fassi per effetto di ossidazione: la quale non manca di aggredire alquanto il rame che va affinandosi; ond'è che si forma sott'ossido di rame, che sciogliendosi nel rame metallico, il rende incapace di essere lavorato, specialmente al martello. Per condurre il rame a perfetto raffinamento è d'uopo ridurre a metallicità il protossido di rame: il che si fa fondendolo in un forno analogo a quello che descrivemmo al § 1838. Il rame rosetta vi si porta a fusione, coll'avvertenza tuttavia che la corrente d'aria non giunga a lambirlo che dopo avere attraversato una massa di carbone che ne tolga l'ossigeno, convertendolo in ossido di carbonio, il quale deve ridurre l'ossido di rame a metallicità. Questa operazione vuole essere condotta da un abile operaio: giacchè se da una parte debbe distruggersi per mezzo di riduzione l'ossido di rame, dall'altra è da temersi che stando il rame ridotto troppo lungo tempo in contatto del carbone, prenda in combinazione una sensibile proporzione di carbonio, il che produrrebbe ancora l'effetto di toglier al rame la malleabilità. Egli è per ciò che di quando in quando l'operaio prende alquanto del rame che s'affina, e lo esamina sotto l'aspetto particolarmente dell'accennata proprietà di prestarsi opportunamente al lavoro del martello: se esso è fragile a freddo, è

segno che ancora contiene ossido di rame, se è per l'incontro fragile a caldo, segno è che esso ha già preso carbonio in combinazione. Quando il rame è opportunamente raffinato, esso è malleabile, ha frattura di colore rosso incarnato, e fucinato mostra uniformità di colore e di splendore.

Per regolare convenientemente l'affinamento, e potere a volontà e facilmente ottenere ora l'ossidazione del rame nero, ora la riduzione (in caso che il metallo fosse reso impuro per ossidazione troppo avanzata), si fa uso spesso d'un forno a riverbero comune: procedendo con precauzione, puossi in una sola operazione ottenere rame malleabile da un rame nero anche assai impuro, riducendosi l'operazione dell'affinamento da due atti operativi ad un solo.

§ **1841.** — Il procedimento che abbiamo descritto è quello che più comunemente si segue nelle officine metallurgiche dell'Europa continentale. Gioverà qui dire qualche parola del metodo che si segue in Inghilterra, il quale, tutto che abbia fondamento sui medesimi principii sui quali poggia il continentale, ne diversifica tuttavia notevolmente per alcuni particolari.

Le officine inglesi lavorano minerali i quali per una parte provengono dalle miniere indigene (Devon-Cornovaglia), per l'altra s'importano in Inghilterra dal Chilì, dal Perù, dall'Australia, ecc. I minerali vi si partiscono secondo la loro natura in

1° Pirite ramosa, con molta pirite di ferro, e poca proporzione di minerali ramiferi ossidati, con matrice quarzosa e terrosa. La loro ricchezza è di 3 a 15 % di rame;

2° Piriti ramose identiche alle precedenti, ma contenenti maggiore ricchezza di rame, cioè dal 15 al 25 %;

3° Piriti ramose, miste a poca pirite di ferro, ed a maggior proporzione di minerali ossidati, con matrice silicea, e ricchi di 12 a 20 % di rame;

4° Materie nelle quali predominano i minerali ossidati, piccola è la proporzione della pirite ramosa, ed aventi matrice silicea, contenenti da 25 a 45 % di rame;

5° Minerali ossidati di rame, esenti da minerali solforati, ed aventi matrice quarzosa. Il rame vi si trova in parte allo stato di rame nativo; la loro ricchezza ascende da 60 ad 80 % di rame.

Egli si comprende, che quando puossi disporre di minerali di così diversa natura il procedimento metallurgico può essere condotto in

modo che i materiali dell'un minerale servano di fondente o di modificatore dei materiali dell'altro. Così i minerali ossidati possono, mescolati a prodotti ottenuti da' minerali solforati (metalline), contribuire col loro ossigeno alla eliminazione del solfo: così la matrice silicea degli uni può servire di fondente all'ossido di ferro che si produce in abbondanza dalla torrefazione di quelli che abbondano di pirite di ferro. Or ecco come si procede nelle accennate officine.

§ **1842**. — Si comincia dal torrefare i minerali del n° 1. Ciò si fa in un ampio forno a riverbero, la cui forma è rappresentata dalle figure 564 e 565. L'area di questo forno ha lunghezza di 7 metri e

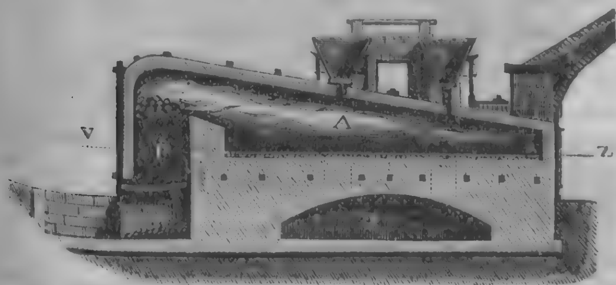


Fig. 564

pari larghezza: gli angoli ne sono smozzati, così che l'interno del forno riesce a forma di ottagono. Il suolo è formato con mattoni refrattarii: il vòlto è basso assai, e si termina in R R in due canali C, che sboccano in un cammino assai elevato. Quattro aperture *p p* munite di porte stanno disposte ai due lati del forno, e servono a lavorare il minerale durante la torrefazione: ad esse corrispondono quattro aperture *r r* praticate nel suolo, le quali comunicano con una cavità U, che è sotto il vòlto che regge il suolo stesso: le indicate aperture tengonsi chiuse durante il lavoro con lastre di ferraccio. Sul vòlto stanno disposte due tramogge T T di lastra di ferro, munite di registro alla loro parte inferiore: esse tengonsi piene di minerale, che a suo tempo si fa cadere nel forno a subire la torrefazione. Sulla graticola F bruciasi un combustibile magro, cioè antracite, a cui si aggiunge tuttavia $^1/_4$ di litantrace. La graticola è rada assai, sovr'essa

si accumulano le scorie del combustibile, le quali si fendono e lasciano passare l'aria che alimenta la combustione degli strati supe-

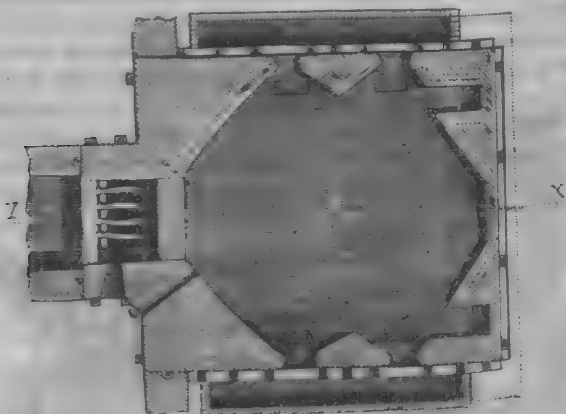


Fig. 565

riori. Il caricamento sulla graticola si modera in guisa che un'abbondante corrente d'ossido di carbonio se ne svolga, la cui combustione nell'area del forno si determina mercè l'aria che penetra per la porta *o*, a lato di quella per cui s'introduce il combustibile, e per parecchie aperture, le quali sono praticate nelle porte onde vanno munite le aperture *p p*. Il minerale pertanto steso sul suolo del forno (3500 chil. per ogni carica) trovasi immerso in una corrente di gas ossidanti (aria), a cui sovrasta una corrente d'ossido di carbonio, che mercè l'ossigeno atmosferico brucia generando calore intenso quanto basta per operare la torrefazione. Dopo due ore dal caricamento l'operaio smuove la massa del minerale con un riavolo; poi lascia procedere ancora la torrefazione per altre due ore, e così di seguito. Durante le prime 6 ore, mentre il minerale abbonda ancora di solfuri, la temperatura debbe essere tenuta bassa anzi che no, perchè si eviti la fusione: questa, più tardi, non è più a temersi, quando scacciata buona porzione del solfo i metalli si trovano in gran parte ossidati. Durante questa operazione svolgonsi acido solforoso, acido arsenioso, ecc.; dopo 12 ore di lavoro si aprono le bocche *r r*: il minerale

torrefatto cade nella cavità U, dove si lascia finchè raffreddato possa esser preso e portato nel forno a fusione; frattanto, sgombrato il forno, si aprono i registri delle due tramogge, e si fa cadere sul suolo una nuova carica.

§ **1842** *bis*. — Il minerale torrefatto, ricco di ossidi metallici, si porta ora nel forno a fusione, rappresentato dalle figure 566 e 567. Il suolo A

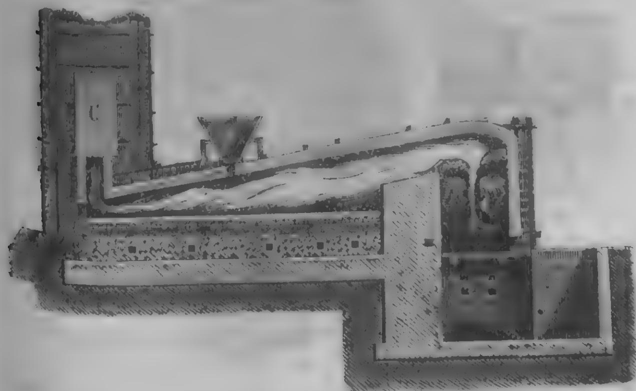


Fig. 566

di questo forno è formato di scorie battute; la sua superficie non è piana, ma si avvalla in B, così che ne risulti una cavità in cui le materie fuse vengano a raccogliersi: questa disposizione è necessaria perchè la materia metallica fatta liquida possa farsi fluire pel canale *ab* entro il serbatoio R. Sulla graticola si brucia un miscuglio di $^2/_3$ di antracite ed $^1/_3$ di litantrace grasso. Questo miscuglio accumulato sulla graticola genera qui pure abbondante ossido di carbonio. La tramoggia unica T serve all'introduzione del minerale: la carica si costituisce da un misto di 17 a 18 parti di minerale n° 1 torrefatto nella precedente operazione, 2 a 3 parti di minerale greggio del n° 3, a cui si aggiungono 2 a 2 $^1/_2$ parti di scorie ricche provenienti da operazioni precedenti. Per rendere più fluide le scorie, aggiungesi ancora alquanto fluoruro di calcio. Non appena è caduta la carica sul suolo, l'operaio la stende e la distribuisce uniformemente sul suolo col mezzo di un riavolo, che egli introduce per la porta di lavoro *p*,

praticata all'estremo del forno opposto alla graticola e sotto il cammino c. La temperatura che si produce in questo forno è più elevata



Fig. 567

di quella che si impiega nella torrefazione. Una reazione si determina tra il minerale n° 3, ricco assai di solfuro di rame e povero di solfuro di ferro, ed il minerale n° 1 torrefatto, in cui abbondano gli ossidi metallici e specialmente l'ossido di ferro. Il rame ossidato si unisce al solfo: ed il solfuro generato si unisce a quello del minerale n° 3, di cui il ferro si ossida, ed insieme coll'ossido di ferro del minerale torrefatto passa nelle scorie unito alle materie silicee ed al fluoruro di calcio. V'ha contemporaneamente ossidazione d'una parte di solfo e sviluppamento d'acido solforoso. Prodotti di questa operazione sono: 1° scorie abbondanti d'ossido di ferro; 2° una *metallina*, la quale contiene la massima parte del rame ed una parte del ferro allo stato di solfuri. Le scorie sono dall'operaio estratte per la porta *p*, e fatte cadere nei serbatoi U U, in cui si solidificano. La metallina si riunisce in B: l'operaio sgombra allora l'orifizio interno del canale *a b*, sicchè la metallina fluisca nel serbatoio R. Questo è ripieno d'acqua:

un paniere di lastra di ferro vi sta immerso; in questo cade la metallina, la quale pel subitaneo raffreddamento si riduce a granaglia. Quando il paniere è pieno di metallina lo si estrae col mezzo di una gru, di cui l'ingranaggio è abbozzato nella figura 567. La metallina così ottenuta prende il nome di *metallina abbronzata* (*matte bronze* dei Francesi, *coarse metal* degl'Inglesi) a cagione del suo colore. Essa contiene 33 $^0/_0$ incirca di rame. Tostochè il forno si vuotò, fassi cadere in esso una nuova carica, a cui si aggiungono le scorie più ricche che si estrassero da ultimo compagne della metallina.

§ **1843.** — La metallina bronzata, ridotta in granaglia nel modo che dicemmo, si deve ora sottoporre ad una torrefazione. Per lo più si eseguisce questa operazione in un forno a riverbero, identico a quello che serve alla torrefazione del minerale (fig. 564). Qui pure lo scopo cui si cerca di raggiungere si è l'eliminazione del solfo e l'ossidazione dei metalli (rame e ferro). La torrefazione procede qui più gagliarda e spedita, poichè già si eliminò la matrice: questa stessa ragione rende qui necessario che si moderi con molto accorgimento la temperatura, giacchè facilissima cosa riesce l'agglutinamento ed anche la fusione della materia: al termine della operazione, la quale dura da 24 a 36 ore, può rinforzarsi il fuoco, sicchè la massa torrefatta si porti al calore rosso vivo. La torrefazione vuole essere coadiuvata dal frequente smuoversi della metallina, per cui nuove superficie si presentino ai gas ossidanti. Per questa operazione la metallina prende un colore nero, che per riflessione di luce apparisce bruniccio. La massa scema di volume e di peso (perde solfo ed acquista ossigeno).

§ **1844.** — La metallina torrefatta debbe essere fusa in condizioni tali da produrre una metallina ricca (*concentrations-stein* dei Tedeschi, metallina concentrata), ossia solfuro di rame, quasi esente da ferro. Cercasi di raggiungere questo scopo col fondere la metallina torrefatta insieme ad un minerale che non contenga che pochissimo solfuro di ferro, e per l'incontro contenga solfuro di rame, ed ossido di rame, e quarzo. Tali sono i minerali del n° 4. Al miscuglio si aggiungono scorie ricche di rame, provenienti dall'affinamento del rame (che descriveremo), e scaglie d'ossido di rame, che si staccano durante il lavoro della laminazione del rame metallico. Il forno di fusione è analogo a quello che serve alla fusione del minerale torrefatto (fig. 566), con questa differenza, che non v'ha l'infossatura B. Si porta il miscuglio a temperatura elevata, la quale ne determina la liquefazione: egli è in seno

alla massa fluida che l'ossido di rame reagisce sul solfuro di ferro, sicchè si forma solfuro di rame, mentre l'ossido di ferro generatosi si combina coll'acido silicico e passa nelle scorie. La reazione non è accompagnata da svolgimento notevole d'acido solforoso. L'operaio, terminata l'operazione, apre un canale di scolo, che è praticato sul fondo del suolo del forno. Ne esce dapprima la metallina, che si raccoglie separatamente entro stampi: poi si presentano le scorie, tra le quali si scelgono quelle che sono più ricche, e si serbano ad un trattamento speciale: le più povere si adoprano in una susseguente operazione di fusione di nuova metallina bronzata torrefatta.

§ **1845**. — Il trattamento a cui si assoggettano le scorie ricche consiste nel fonderle insieme a minerale del n° 3. Questo, contenente poco solfuro di ferro e molto solfuro di rame, fornisce il solfo necessario per convertire in solfuro il rame che esse contengono: da questa fusione si genera una metallina, che si sottopone poi ai trattamenti descritti finora.

§ **1846**. — La metallina, da cui si separano le scorie, ha un colore grigio chiaro, perciò dicesi *metallina bianca* (*white metal* degl'Inglesi): essa contiene circa a 73 $^0/_0$ di rame; la sua composizione si approssima a quella del sottosolfuro Cu^2S. Essa contiene tuttavia alquanto ferro (4 ad 8 $^0/_0$): ed è questa una condizione che si cerca di raggiungere, per evitare che una notevole proporzione di rame passi nelle scorie. Sebbene, a dir vero, il rame che queste potrebbero contenere non vada perduto, e si ricuperi in altre operazioni. Cercasi pure di evitare che il rame si riduca nelle metalline.

§ **1847**. — La metallina bianca trovasi cosiffattamente ricca di rame da potersi direttamente lavorare per l'estrazione del rame. Composta com'essa è di solfuri, deve venir trattata per guisa che se ne discacci interamente il solfo, ed i metalli rame e ferro si convertano in ossidi. All'operazione serve un forno a riverbero, munito di una porta laterale, per cui si fa il caricamento. Si collocano sul suolo del forno le metalline bianche in masse ampie e sottili, alle quali si unisce una certa proporzione di minerale del n° 5, costituito, come dicemmo, quasi esclusivamente di composti ossigenati del rame, con una matrice silicea. Sotto l'azione del fuoco la metallina comincia a farsi liquida, e cade in gocce sul suolo del forno. Cercasi di render lenta la fusione col moderare l'intensità del calore: così una carica di 3000 chil. non è compiutamente strutta che in 4 ore incirca: essa è allora

convertita in una massa pastosa, la quale si mostra rigonfiata, e da cui si svolge abbondante acido solforoso: questo è generato dalla reazione degli ossidi contenuti nel minerale n° 5, sui solfuri della metallina. Dopo un certo lasso di tempo (12 ore) lo svolgimento dell'acido solforoso si trova grandemente scemato; la temperatura del forno è discesa assai basso: un colpo di fuoco riconduce la carica a liquidità e rianima la reazione degli ossidi sui solfuri, così che 18 ore dopo il caricamento il solfo è quasi interamente discacciato. Il fonditore anima ancora maggiormente il fuoco, ed allo spirare di 24 ore dal caricamento egli procede a separare le scorie con un riavolo; così egli monda la superficie del bagno metallico, che è costituito da rame ridotto, e che si fa colare entro stampi o canali di sabbia battuta, nei quali esso si solidifica. Le scorie contengono l'ossido di ferro scorificato dalle materie silicee del minerale; esse contengono pure 20 % incirca di rame. Il metallo ottenuto, detto *rame greggio* (*cuivre brut*), è in verghe, le quali alla superficie si mostrano coperte di gallozzole.

§ **1848.** — Il rame greggio ottenuto nell'operazione descritta vuol essere sottoposto al raffinamento. Perciò se ne caricano circa 10000 chil. in un forno a riverbero, senza addizione d'altre materie; i pani riempiscono la cavità del forno fino al vôlto: il focolare riceve una grande quantità di combustibile: l'operaio conduce il fuoco in maniera che il rame si liquefaccia lentamente, e senta l'azione ossidante dell'aria. Non si aggiunge fondente; basta a scorificare il ferro superstite, e gli altri metalli da eliminarsi, la sabbia che aderisce ai pani, e la silice del suolo e delle pareti del forno. Dopo 22 ore dal caricamento, il rame è mondato dai metalli stranieri, e riempie il suolo del forno, ed è coperto da uno strato di scorie le quali sono ricche d'ossido di rame (Cu^2O). Si tolgono queste: il rame è allora in condizione identica a quella del rame rosetta (§ 1838), esso cioè tiene in combinazione una certa quantità di sottossido di rame che ne altererebbe le qualità, specialmente la malleabilità. Si procede pertanto ad una riduzione, il che si fa gettando alquanto carbone di legno in polvere sopra il bagno metallico: inoltre un operaio afferra un bastone di legno verde e lo immerge per uno degli estremi nel metallo liquido, e ve lo muove qua e là, mentre il calore intenso a cui soggiace ne fa estricare gas riducenti, che svolgendosi in seno alla massa metallica, vi operano la riduzione dell'ossido, concorrendo in ciò col

carbone che copre la superficie del bagno. Dopo 20 minuti di questa operazione si esaminano le qualità del metallo; perciò se ne prende una piccola porzione e si cola in uno stampo, poi dopo il raffreddamento se ne esplora la malleabilità, battendolo con un martello su d'un incudine. Quando si scorge che esso fa buona prova, se ne monda ancora la superficie da quanto rimane di scorie, poi lo si prende col mezzo di cucchiai e si versa entro stampi (1).

Talvolta il fonditore che attende al raffinamento del rame incontra grandi difficoltà nel condurre il metallo alla voluta malleabilità. Causa la presenza di notevole proporzione di metalli stranieri. In tal caso usasi talvolta l'aggiungere al rame fuso alquanto piombo, di cui si procura l'uniforme e regolare mistione col rame, mercè una agitazione continuata. Primo effetto dell'addizione del piombo consiste in ciò, che questo metallo si ossidi a dispendio dell'ossigeno dell'ossido di rame. Dopo ciò è necessario abbandonare il rame in contatto di un'atmosfera ossidante, affinchè il piombo si ossidi compiutamente e formi una scoria, che seco trascini gli ossidi degli altri metalli. Avvertenza indispensabile è la più compiuta eliminazione del piombo, di cui anche una piccola porzione superstite riuscirebbe perniciosa alle qualità del rame.

§ **1849**. — **Preparazione del rame per cementazione.** — In parecchie miniere, per alterazione a cui spontaneamente soggiacciono i minerali piritosi, generasi solfato di rame, che si scioglie nelle acque d'infiltrazione. Da coteste soluzioni raccolte in opportuni serbatoi si può estrarre rame metallico, per la nota proprietà di cui questo è dotato, d'essere precipitato dalle soluzioni dei suoi sali mercè il ferro. A tale effetto si conduce il liquido in una serie di bacini, nei quali si

(1) Il procedimento che abbiamo descritto, riducendolo ai suoi più semplici termini, comprende ancora altre operazioni secondarie. Così, fondendo insieme la metallina greggia torrefatta con una conveniente proporzione di minerale torrefatto dei numeri 2 e 3, si ottiene una metallina che prende il nome di *metallina concentrata azzurra*. Questa esposta a moderata torrefazione, ed a fusione, perde la quasi totalità del ferro, e si converte in metallina bianca. Così inoltre le scorie ricche, provenienti da diverse operazioni, si sottopongono a riscaldamento in un forno a riverbero, e se ne ricavano metalline bianche e *metalline rosse*. Quest'ultime poi, più solforate che le bianche, sono analoghe alla metallina azzurra, ecc. Non credemmo necessario entrare in maggiori particolari, i quali si potranno rinvenire nei trattati di maggior estensione.

pongono frammenti di ferro o di ferraccio. Una disposizione conveniente a tal uopo è rappresentata dalla figura 568. Quattro serbatoi

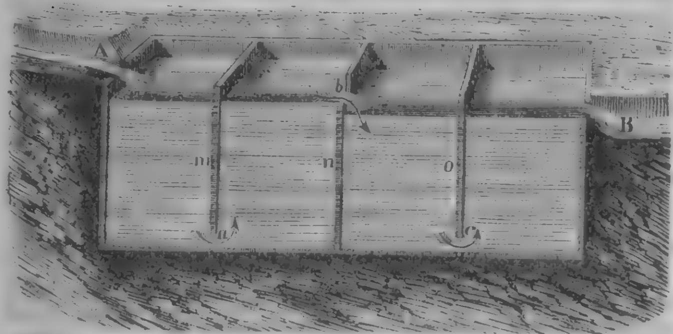


Fig. 568

in forma di casse rettangolari sono stabiliti l'uno accanto all'altro; divisi da sepimenti o pareti comuni *m n o*, sono tuttavia comunicanti per mezzo delle aperture *a b c*: A, è l'apertura per cui la soluzione di solfato di rame vien condotta all'apparecchio di cementazione: l'apertura B serve a dare uscita al liquido, dopo che il rame ne fu sottratto per mezzo del ferro. Ad operare questa sottrazione si collocano nei bacini pezzi di ferraccio o di ferro, per lo più in lastre sottili, in fili, o spranghette, ecc., quale puossi procacciare in commercio a poco prezzo. La disposizione delle aperture di comunicazione dei bacini fa sì che, come chiaramente emerge dall'ispezione della figura, la soluzione ramifera percorra dall'alto in basso il primo ed il terzo serbatoio, e dal basso in alto il secondo ed il quarto. Così costretto il liquido a moltiplicati e successivi contatti col ferro, si espaupera compiutamente di rame: esso esce carico di solfato di ferro, di cui puossi in casi frequenti trarre utile partito estraendolo per evaporazione e cristallizzazione. Il rame di cementazione si trova in fondo ai bacini in forma di fango o poltiglia, misto con frantumi di ferro e con solfato basico di sesquiossido di ferro. Si può ottenere rame quasi puro, avendo avvertenza di non adoperare ferro troppo minuto, di cui i frantumi possono nascondersi nella massa del rame senza più reagire, raschiando a tempo opportuno le masse di ferro, sulle

quali il rame si depose, staccando questo accuratamente e lavando il rame in una corrente d'acqua, la quale esporta il solfato di ferro (avvertendo di non perdere il rame): secondo che queste precauzioni sono più o meno accuratamente seguite, il rame di cementazione riesce più o meno inquinato di ferro: esso può contenere da 50 a 95 % di rame metallico. Questo rame si assoggetta a raffinamento fondendolo in forno a riverbero, ed ossidandone il ferro, ecc., come si pratica col rame nero (1).

§ 1850. — Dopo l'esposizione dei procedimenti metallurgici, che sono da lungo tempo sanzionati dalla pratica, gioverà che qui facciam cenno rapidissimo dei metodi principali, tanto per via secca quanto per via umida, che vennero proposti recentemente siccome da sostituirsi agli antichi.

§ 1851. — I signori Rivot e Phillips cercarono di abbreviare la estrazione del rame dai minerali piritosi nel modo seguente: sottopongono essi dapprima il minerale ad una torrefazione, spinta innanzi quanto è possibile, così che il rame si converte in ossido; poi procedono alla fusione in un forno a riverbero, aggiungendo alla carica materie silicee, calce, e scorie di precedenti operazioni, colle quali essi convertono il rame ed il ferro in silicato. A questo miscuglio aggiungono ancora alquanto carbone minuto. La fusione si agevola collo smuovere di quando in quando la massa con un riavolo di ferro. Dal momento in cui la mistura comincia ad agglomerarsi, già si scorge farsi aderente al riavolo alquanto rame ridotto, e quando la fusione è compiuta, si riconosce facilmente che una notevole parte di rame si trova radunata e liquida sul suolo del forno. Buona parte tuttavia del rame si trova nelle scorie allo stato di silicato: a questo punto introducono essi nella materia fusa barre di ferro che vi si immergono interamente, poi coprono ancora la materia medesima con uno strato di carbone che impedisca la sopraossidazione del ferro, e di due in due ore vanno agitandola per rinnovare i suoi punti di contatto colle barre di ferro. Una reazione ha luogo tra il silicato di rame ed il ferro, per cui questo toglie a sè l'ossigeno del protossido di rame,

(1) Abbiamo già detto, a pag. 797 in una nota, come il procedimento della cementazione si ponga in pratica nella officina di Chessy, presso Lione. L'apparecchio, nel quale si fa la precipitazione del rame, è appunto quello che abbiamo rappresentato colla figura 368.

ed ossidandosi passa nelle scorie, la cui formazione è promossa dalla presenza delle materie silicee: il rame trovasi ridotto a metallicità. Usano pure questi due insigni metallurgi d'immergere nelle scorie un bastone di legno verde e con esso agitarle, affinchè i gas che se ne svolgono, compiano la riduzione del rame. Secondo le sperienze da questi autori istituite, bastano 3 o 4 ore di reazione delle barre di ferro colle scorie ramifere, per condur questo a non contener più che da 4 a $^6/_{1000}$ di rame. Terminata la riduzione estraggono essi le barre di ferro dal bagno, poi spillano il metallo ridotto. L'operazione dura in tutto 8 ore. Le barre di ferro perdono del loro peso da 1 a 6 chil. per quantità di rame ridotto ascendenti da 12 a 42 chil. (1). Le sperienze istituite dagli autori citati hanno dato bene spesso risultamenti soddisfacenti, giacchè essi ottennero di primo getto, per dir così, rame di buona qualità. Ciò dipende in gran parte dalla purezza del minerale impiegato. Se, ad esempio, il minerale fosse arsenifero, il rame riuscirebbe di cattiva qualità. Debbesi pure tener conto della notevole quantità di ferro che si consuma e si perde in questo procedimento, il che in alcune circostanze sarebbe cagione di notevole spesa (2).

§ **1852**. — La dissolforazione delle metalline concentrate e l'estrazione diretta del rame dalle medesime venne modificata dal signor Keates col disporre in un forno a riverbero tubi pei quali si possa lanciare nella sua cavità una corrente di aria forzata che attraversi la massa della metallina fusa e ne agevoli l'ossidazione: v'ha di più; secondo l'autore, l'ossidazione convenientemente condotta ha per effetto la riduzione del rame e la formazione di scorie, le quali si vanno togliendo mano mano che esse si formano. Pare che la reazione si effettui (come pel piombo) tra l'ossido di rame che si genera ed il solfuro di rame, in modo che il rame di questo e di quello

(1) V. Phillips, op. cit., p. 567; Muspratt, op. cit. — *Technologiste* 1847, pag. 588.

(2) Anche il signor Parkes, di Birmingham, impiegò il ferro per l'estrazione del rame. Per ciò, egli propose di lavorare i minerali solforati nel modo comune, fino al punto d'avere una metallina concentrata (metallina bianca), poi fondere questa con addizione di ferro o ferraccio. Il rame si riduce e si ricava allo stato di rame nero, che poi si affina. — *Technologiste* 1852, p. 445.

si riducano, mentre l'ossigeno ed il solfo si convertono in acido solforoso (1).

§ 1853. — Ad abbreviare l'operazione dell'estrazione del rame dai minerali solfurati, suggerì il signor Napier il seguente procedimento, diretto specialmente ad ottenere una facile e pronta e compiuta eliminazione delle materie costituenti la matrice e del solfo, a discacciare il quale tende gran parte delle operazioni che descrivemmo, le quali esigono lungo tempo, e consumo di gran quantità di combustibile.

Il signor Napier fa mescolanza di minerale di cornovaglia compiutamente torrefatto, con minerale ricco (proveniente da Cuba) solo calcinato parzialmente; la mescolanza è così combinata, che dalla reazione delle materie che la compongono risulti una scoria molto fusibile ed una metallina la quale contenga non meno di 30 e non più di 50 % di rame. La fusione della mistura succennata si eseguisce in un forno a riverbero, simile a quello che descrivemmo al § 566 per la preparazione della metallina povera. Tolte le scorie, e denudato il bagno di metallina fusa, vi si getta sopra una mistura di carbonato di soda o di solfato di soda, e di carbone in polvere. Per ogni tonnellata di metallina (chil. 1016) s'impiega da 1 quintale ad 1 $^1/_2$ (da 50 a 75 chil.) di carbonato di soda, e 20 a 30 libbre (da 9 a 13,5 chilogr.) di carbone. Queste materie si mescono con un riavolo e si pongono a contatto colla massa della metallina; se si adopera il solfato di soda, l'addizione del carbone è indispensabile perchè il sale si disossidi e si cangi in solfuro. Nell'uno e nell'altro caso formasi solfuro di sodio, che reagendo coi solfuri della metallina ne toglie in combinazione i solfuri di arsenico, di stagno, di antimonio: quando la reazione si giudica compiuta, fassi colare il contenuto del forno entro forme, e tosto che la materia in queste raccolta è quasi solidificata, la si fa cadere nell'acqua fredda, dove essa si divide e si riduce a polvere sottile. L'acqua scioglie la scoria alcalina e con essa

(1) Dobbiamo qui rammentare la possibilità d'impiegare l'acido solforoso, che si svolge dalla torrefazione dei minerali solforati di rame, nella fabbricazione dell'acido solforico. Questa pratica fu minutamente descritta dal signor Henderson, il quale, dopo aver torrefatto il minerale in modo da discacciarne interamente il solfo, lo mesce con minerali di rame non solforati e contenenti silice in proporzione conveniente, e con carbone fossile in polvere, e fonde il miscuglio, ottenendone così direttamente rame nero da affinarsi. — *Technologiste* 1854, p. 115.

i solfuri: tolta la soluzione, si rinnova l'acqua e si lava il sedimento, il quale poi seccato a dovere si calcina fortemente in un forno a riverbero, in modo che se ne discacci tutto il solfo. Lo stato di divisione in cui si trova la metallina, rende facile questa operazione, che dura da 24 a 30 ore. La polvere che in tal modo si conseguisce, si mescola con minerale contenente ossido di rame o carbonato (malachite) senza mescolanza di solfuri o di arseniuri, e con matrice silicea, alla mescolanza si unisce una conveniente proporzione di carbone, e si procede a fusione in un forno a riverbero. In 6 ad 8 ore la mescolanza è compiutamente liquefatta, e fornisce rame metallico di notevole purezza, ed una scoria, la quale contiene piccola proporzione di rame (1).

Lodasi questo procedimento per la prontezza colla quale esso conduce a buon risultamento: la sua applicazione pratica è unita strettamente colla possibilità d'avere disponibili ragguardevoli quantità di carbonato di soda od almeno di solfato di soda (2).

§ **1854**. — Allo stesso fine di accelerare la dissolforazione delle metalline, adopera il sig. Low una mescolanza di

Biossido di manganese del commercio	42	parti
Grafite	8	»
Nitrato di potassa (o di soda, o di calce)	2	»
Antracite o carbone di legno . . .	14	»

Queste materie sono intimamente mescolate e ridotte a polvere omogenea.

In un forno a riverbero si porta a fusione il minerale torrefatto per ottenere la metallina greggia, e quando la fusione è compiuta si aggiunge per ogni tonnellata (1000 chil.) 11 chil. della detta mistura, che poi si agitano e si rimescolano con forza, perchè reagiscano colla massa fluida. Si separano facilmente le scorie che riescono ben liquide, e non trascinano sensibilmente rame con sè. Tolte le prime

(1) Quando il minerale di rame ossidato (ossido o carbonato) contiene piccola proporzione di materie terrose, e per l'incontro è ricco di silice, torna necessario, per ottenere scorie fusibili, e facile separazione della metallina, aggiungere battiture di ferro (per 4 parti di minerale 2 p. 1/2 di ossido di ferro): se la scoria riesce troppo densa, giova aggiungervi alquanto di sale marino o di calce caustica; così si forma un polisilicato fusibile.

(2) MUSPRATT, op. cit.; PHILLIPS, op. cit.

scorie, si aggiunge una nuova dose di mistura, che a sua volta scorificata, si elimina col riavolo: una terza addizione di fondente si getta sul bagno, e così si procede finchè si giudichi bastantemente depurata la metallina, la quale si cola e si sottopone ad ulteriore lavoro per ricavarne rame metallico (1).

§ **1855**. — Ai metodi accennati che si eseguiscono per via secca facciam seguire la sommaria esposizione d'altri, che consistono, in tutto od in parte, in trattamenti per via umida.

La solubilità dell'ossido di rame nell'ammoniaca suggerì al signor G. Barruel il seguente procedimento. Il minerale di rame, contenente questo metallo allo stato di solfuro, anche in presenza dei solfuri di altri metalli, si riduce a polvere sottilissima; poi vi si aggiunge ammoniaca liquida, ed il miscuglio si sottopone ad una corrente d'aria atmosferica. Secondo l'autore il miscuglio si scalda spontaneamente, ed il liquido ben presto si colora intensamente in azzurro per ammoniuro di rame, che rappresenta tutto il rame contenuto nel minerale. Per 1 eq. di rame si richiede 1 eq. d'ammoniaca. La torrefazione del minerale non è necessaria. I solfuri che accompagnano il solfuro di rame, come sono quelli di zinco, di antimonio, di ferro, ecc., non si disciolgono.

La presenza dell'aria è necessaria, e l'ossigeno ne è assorbito. L'ammoniaca si ricupera facilmente colla distillazione: si ottiene il rame allo stato d'ossido puro, che si riduce a metallo fondendolo con alquanto carbone.

La più grave difficoltà che muover si possa a questo procedimento sta nella necessità d'impiegare notevoli proporzioni d'ammoniaca (2): l'autore vi sostituisce l'orina putrefatta. Se ciò è, la cosa riesce assai semplificata. D'altronde, come dicemmo, buona parte dell'ammoniaca si può ricuperare con una ben condotta distillazione. Non è a dirsi

(1) *Tecknologiste* 1849, p. 453. — La memoria del signor Low non è bastantemente esplicita: non si scorge bene se il trattamento debba essere continuato fino al punto che si ottenga rame nero, o solo una metallina ricca. Si comprende tuttavia che si potrà raggiungere questo o quel risultamento, secondo che o maggiore o minore è la ricchezza del minerale, e più o meno innoltrata fu la torrefazione del minerale greggio. La presenza di un nitrato nel fondente deve essere vantaggiosa per l'eliminazione dell'arsenico e dell'antimonio, che si ossidano e passano nelle scorie.

(2) Ciò varrebbe specialmente pei minerali poveri:

che questo trattamento riuscirebbe ancor più spiccio coi minerali ossidati di rame (1).

Un procedimento identico al descritto fu proposto più tardi da Brooman (2).

§ 1856. — Ai procedimenti per via umida si riferisce altresì quello di Brankart. I minerali ch'egli tratta col suo metodo sono costituiti da solfuro di rame contenenti da 14 a 25 % di rame: egli li tritura in polvere sottile, poi in un forno a riverbero li torrefà a dolce calore, e con libero accesso dell'aria: svolgesi una notevole porzione del solfo in acido solforoso, ma una parte rimane nel minerale convertita in acido solforico, e combinata con ossido di rame. La massa calcinata, tolta dal forno, è lisciviata in appositi recipienti con acqua bollente: l'acqua ne esporta il solfato di rame: il residuo si compone di sesquiossido di ferro e di ossido di rame, accompagnati dalla matrice: esso si riporta nel forno a riverbero, con addizione d'una conveniente proporzione di minerale crudo: la mescolanza si calcina a blando calore. V'ha reazione tra il sesquiossido di ferro ed il solfuro di rame, per cui formasi nuovamente acido solforico e solfato di rame, che colla lisciviazione si ricupera a sua volta; così si procede finchè non si ha più che un residuo contenente una tenuissima proporzione di rame, e costituito esclusivamente da sesquiossido di ferro e matrice silicea. Dalla soluzione di solfato di rame si precipita questo metallo col mezzo della cementazione: si ottiene rame quasi puro, che si fonde (3).

§ 1857.—Il sig. Trueman procede altresì con metodo per via umida, torrefacendo il minerale di solfuro di rame, poi trattandolo con acido solforico in proporzione tale che corrisponda equivalente ad equivalente alla quantità di rame da disciogliersi. La torrefazione ha per iscopo non solo di ossidare il rame ed il ferro, ma di scacciare altresì l'arsenico, l'antimonio. All'acido solforico egli sostituisce all'occorrenza l'acido nitrico od il cloridrico. La soluzione di rame si presta quindi alla precipitazione dell'ossido di rame col mezzo di opportuni reagenti (4). Se trattasi di minerali nei quali il rame è allo stato d'ossido

(1) *Technologiste* 1853, p. 3.

(2) *Technologiste* 1855, p. 472.

(3) PHILLIPS, op. cit.; MUSPRATT, op. cit.

(4) Vedi la Memoria del signor Trueman nel *Technologiste* 1853, pag. 631. —

libero o combinato, la torrefazione si può ommettere, a meno che i minerali contengano metalli da eliminarsi. Questo modo di procedere suppone che si possa disporre di notevoli quantità d'acidi minerali, condizione questa che raramente si verifica nelle officine metallurgiche.

§ 1858. — Più pratico del precedente, tuttochè fondato ancora su d'una reazione per via umida, è il procedimento d'estrazione del rame descritto dal sig. Leithner siccome seguìto a Linz sul Reno, nel circolo di Coblenz, nell'officina di Sternenhütte.

Questa officina si alimenta di minerali provenienti da Rheinbreitenbach, composti di carbonato, fosfato, arseniato, cloruro di rame, da solfuro di rame e di ferro, in una matrice quarzosa. All'uscire dalla miniera, si fa cernita, e si separano i minerali solforati dagli altri, che contengono i sali di rame accennati. Questi ultimi minerali sono disposti in ampi bacini o serbatoi, stabiliti all'aria aperta, circondati di muratura, lunghi da 9 a 10 metri, larghi di 5 metri ed alti di 1,40. Il fondo dei bacini è formato d'argilla battuta, su cui si collocano lastre di pietre schistose, unite con mastice. Dal fondo si elevano colonne fatte con pietra basaltica, sulle quali si dispongono orizzontalmente traverse o barre, esse pure di pietra basaltica, sicchè ne risulta una specie d'intelaiatura o graticola, che dista dal vero fondo di m. 0,30 incirca; le barre distano l'una dall'altra di m. 0,20. Resta sulla graticola uno spazio di m. 1,10, che deve ricevere il minerale, il quale si dispone in modo che sulle traverse stiano i pezzi maggiori, poi su questi i minori, poi finalmente il minuto. Sotto la carica del serbatoio, si conducono per opportuni canali, da una parte acido solforoso proveniente dalla calcinazione del minerale piritoso, dall'altra vapore acquoso. Quello e questo penetrano attraverso la massa del minerale, su cui di quando in quando si affonde acqua. Sotto l'influenza dell'aria e del vapore acquoso, ed in presenza dell'ossido di rame, si forma acido solforico, il quale si combina direttamente coll'ossido di rame, e di più scompone i fosfati, arseniati, carbonati di rame, e li discioglie. Cola pertanto attraverso il minerale un liquido contenente in soluzione i sali di rame, il quale a sua volta è preso e versato sul minerale stesso, mentre continuasi lo svolgimento dell'a-

Il trattamento accennato ha per oggetto l'estrazione non solo del rame, ma anche dell'argento dei minerali solforati.

cido solforoso e del vapore d'acqua. Così la soluzione si concentra a segno da potersi con vantaggio evaporare e portare a cristallizzazione. Se è d'uopo, la soluzione estratta da un serbatoio si porta a lisciviare il minerale di un secondo o di un terzo. Il minerale che non perdette in un primo trattamento tutto il rame, si mesce a minerale fresco, e si tratta con esso. Se la carica di un bacino è bene eseguita, non v'ha disperdimento d'acido solforoso, che tutto si assorbe.

Il rame contenuto nella soluzione si può ottenere metallico per mezzo di cementazione, precipitandolo con lastre di ferro. Si ottiene rame al titolo di 80 %, che si fonde, e si raffina. Se la precipitazione del rame è compiuta, il liquido fornisce per evaporazione solfato di ferro. Se si lascia una determinata proporzione di sale di rame non iscomposto, la concentrazione e successiva cristallizzazione danno per prodotto il solfato doppio di rame e ferro, detto *vetriolo di Salzborgo* o di *Admont* (§ 945). Alla produzione dell'acido solforoso servono (secondo il signor Leithner) minerali costituiti da solfuro di zinco (blenda) e solfuro di ferro.

La torrefazione si fa entro forni (detti *à cuve*) alti circa 3 metri, aventi al ventre la massima dimensione di m. 1,20, e m. 0,45 alla loro minore dimensione, muniti di graticola fatta di robuste barre di ferro. Il minerale si mesce con 8 o 10 % di litantrace; la combustione è animata da una corrente d'aria spinta con un mantice. L'acido solforoso si sprigiona misto con aria atmosferica. Il minerale torrefatto si liscivia, e fornisce solfato di zinco: si separa dai residui lisciviati quanto non fu scomposto nella prima torrefazione (1). Il vapore d'acqua è fornito da una caldaia che si scalda dal calore perduto di un forno a zinco che è stabilito nell'officina, ed in cui si lavora l'ossido di zinco ottenuto dalla torrefazione della blenda.

(1) V. *Technologiste* 1858, p. 229. — Il signor Leithner non dice quale uso si faccia dei minerali di rame solforati, che si separarono nella cernita. Evidentemente essi possono calcinarsi e fornire acido solforoso: dopo la torrefazione essi potrebbero lavorarsi come minerali ossidati. Il signor Leithner suppone che l'acido solforoso entri nei bacini accompagnato da vapori d'acido nitrico, generato da un misto d'un nitrato e d'acido solforico; il che renderebbe più facile la produzione dell'acido solforico destinato a reagire sull'ossido di rame e sui suoi sali. Ammettendo la verità di questa osservazione, crediamo tuttavia che la presenza del vapore acquoso, delle basi ossigenate e dell'aria che accompagna l'acido solforoso, siano condizioni sufficienti a determinare la formazione dell'acido solforico, concorrendo anche a questo effetto la porosità delle materie accatastate.

Si assicura che col procedimento descritto si possono trattare con vantaggio minerali poverissimi, contenenti anche solo da 1 a 12 % di rame.

§ **1859**. — Ai procedimenti descritti aggiungeremo finalmente quello del sig. Hähner, che puossi dire misto, giacchè la principale reazione su cui si fonda si eseguisce per via secca, mentre la separazione del rame si fa per via umida.

I minerali di rame solforati debbono sottoporsi dapprima a torrefazione, con che se ne discacciano il solfo, l'arsenico, ecc. Se la matrice è calcare, il carbonato è scomposto, e convertito in calce caustica. Il minerale è quindi lavato con acqua: gli ossidi metallici si depongono in fondo al vaso. La calce idratandosi si discioglierà nell'acqua, e si eliminerà. La torrefazione dei minerali ossidati non esige che un breve riscaldamento a calore rosso. A questa prima operazione si fa succedere una triturazione in polvere, ed una seconda torrefazione, con aggiunta d'una piccola quantità di polviscolo di carbone. Dopo questa preparazione, il minerale torrefatto è mescolato intimamente con sale marino, in proporzione tale che il suo peso sia doppio del peso del rame da estrarsi. La mescolanza si farà più intima bagnando con alquanta acqua il minerale ed il sale. Portasi il miscuglio in un forno a riverbero, e vi si scalda a calore rosso smuovendolo continuamente, finchè si riconosca farsi sensibile svolgimento d'acido cloridrico, e la materia si mostri già alquanto agglutinata: a questo segno si estrae la carica dal forno e si surroga con altro miscuglio. Giova che il minerale contenga silice: se questa difetta, conviene aggiungerne il 10 % del peso del minerale.

La materia trattata nel descritto modo è, ancor calda, sottoposta alla lisciviazione: l'acqua che si adopera dev'essere resa acida con addizione di 5 parti d'acido solforico, o cloridrico, per 1000 parti di minerale. Così l'acqua discioglie non solo i cloruri metallici, ma altresì gli ossicloruri, il silicato di soda, ecc. La lisciviazione si eseguisce entro vasi di legno.

La soluzione contiene sciolto il rame (allo stato di cloruro o solfato), che si precipita vuoi in ossido, vuoi in altri composti (come arsenito od arseniato): l'ossido può ridursi a rame metallico. Restano nelle materie insolubili l'oro, gli ossidi di ferro, di stagno, ecc.

Questo procedimento, per quanto afferma il signor Dingler, ha già ricevuto pratica applicazione in una officina di Toscana, sotto la di-

rezione del signor Hähner: per esso si trattano vantaggiosamente minerali anche poverissimi, contenenti solo 1 % di rame (1).

Dall'esposizione di questi metodi metallurgici risulta chiaramente l'importanza delle operazioni per via umida, ed il sopravvento che queste tendono a prendere nell'estrazione del rame, sopra i metodi per via secca: questi ultimi, oltre l'impiego di vistosi capitali nella costruzione delle fornaci, esigono consumazione di notevolissime quantità di combustibile; la qual cosa non ne permette l'applicazione proficua che in quei paesi ai quali la natura fu liberale di buoni combustibili fossili. I metodi per via umida potranno certamente permettere di trarre partito di minerali di rame poveri, in località nelle quali i procedimenti per via secca riuscirebbero impossibili.

§ **1860. — Laminazione del rame.** — Per molti usi tecnici adopransi lamiere di rame di varie dimensioni. Malleabile quale è, questo metallo si presta al lavoro del laminatoio, strumento le cui dimensioni si proporzionano a quelle delle lamiere o lamine che si vogliono fabbricare. I laminatoi che si adoprano nelle grandi officine hanno lunghezza di 1 metro incirca, e diametro di 38 a 40 centim., e sono messi in movimento da un potente motore. La loro disposizione è analoga a quella che è rappresentata dalla figura 550, p. 858. Il rame è colato in barre di grossezza proporzionata all'estensione della lastra che si vuol fabbricare: la massa solidificata, ma ancora rossa di fuoco, si porta fra i cilindri; se ciò non puossi eseguire, d'uopo è scaldare le barre di rame alla voluta temperatura in un forno a riverbero. Quando vuolsi conseguire un assottigliamento notevole, fassi passare più volte fra i cilindri la medesima massa di rame, la quale s'incrudisce per questo lavoro: perciò torna necessario il ricuocerla, col riscaldarla in un forno. Alle lastre di rame si danno ordinariamente da 4 a 5 metri di lunghezza, e m. 1,50 incirca di larghezza. Le lastre, ripetutamente scaldate, perdono il loro splendore, e si coprono d'uno strato di sottossido, che se ne deve togliere prima che esse vengano poste in commercio. Perciò esse s'immergono in un bagno d'orina, nel quale si lasciano per 4 o 5 giorni, poi si portano in un forno a riverbero, dove si scaldano convenientemente; per questo modo si staccano le impurità dalla superficie delle lastre, le quali prendono lo splendore metallico. Mondansi an-

(1) *Technologiste* 1857, p. 289.

cora le lastre fregandole con un pezzo di legno, poi, ancora calde, s'immergono entro acqua bollente, ed a renderle piane ed uniformi, si fanno ancora passare una volta sotto i cilindri laminatori.

Le lastre di rame che si destinano al lavoro del laminatoio si fabbricano comunemente gettando rame fuso entro un modello formato di due pietre silicee, la cui superficie, che dev'essere in contatto col metallo fuso, è coperta d'una incrostazione fatta con argilla (1), che si cuoce sopra le pietre stesse. Pesanti, facili a guastarsi, questi modelli danno getti bene spesso imperfetti. Ad essi si sostituiscono modelli fatti con ferraccio, e costituiti da due valve, che si applicano esattamente per gli orli, e si tengono insieme unite mercè viti di pressione. Fra le valve rimane uno spazio corrispondente alla spessezza che vuolsi dare al getto. Uno degli orli del descritto apparecchio, che durante la colata resta il superiore, si allarga a modo d'imbuto, e serve a versarvi il metallo fuso: per esso ne esce pure l'aria che il metallo discaccia. Le superficie dello stampo che debbono trovarsi a contatto del rame si preparano ungendole leggermente con olio, e coprendole quindi di uno strato sottile di carbone vegetale in polvere. Prima di gettarvi il rame, lo stampo si scalda ad una temperatura tra +80° e +100°. Gettato il metallo, l'operaio apre immediatamente lo stampo, e ne estrae la lastra: poi raffredda immediatamente le pareti di esso, riconducendole all'indicata temperatura.

Le sperienze del signor Guettier (2) hanno dimostrato potersi adoperare con vantaggio stampi di ferraccio, le cui pareti sono traforate da piccole aperture, che restano tuttavia chiuse da uno strato di terra, con cui l'interna faccia delle due valve si ricopre e s'intonaca: i fori servono a dare sfogo all'aria; così riesce più facile conseguire lastre prive di difetti. Osserva il signor Guettier, facilitarsi il getto del rame quando a questo metallo si aggiunge da $^1/_{50}$ ad $^1/_{100}$ di piombo, la cui presenza sarebbe anzi utile trattandosi di rame destinato al lavoro dei laminatoi.

§ **1861**. — **Fabbricazione dell'ottone.** — Di questa lega metallica, delle sue proprietà ed applicazioni dicemmo al § 949. Gioverà qui

(1) Per colare l'ottone vedemmo in una officina di Namur impiegate pietre silicee, coperte di una crosta fatta con argilla e sterco di cavallo.

(2) *Technologiste* 1847, p. 403.

esporre in poche parole il procedimento che si segue nel fabbricarla.

Per quest'oggetto sceglie si rame rosetta, che si rompe in piccoli pezzi. In Inghilterra si adopera rame in granaglia, il quale si prepara fondendo il metallo, e colandolo quindi entro acqua, nella quale esso si divide in grani di forma rotonda (*cuivre en grains* dei Francesi e *bean shot* degl'Inglesi). Per lo zinco usasi giallamina (§ 697), la quale si sottopone a calcinazione, con che si scompone il carbonato e si discacciano i materiali volatili che esso potrebbe contenere. Invece della giallamina può adoperarsi la blenda torrefatta e ridotta in ossido, come pure le cadmie dei forni fusorii del ferro, nei quali si lavorano minerali ziniferi, composte essenzialmente di ossido di zinco: a queste dassi il nome di *kies*.

Dacchè tuttavia si trova in commercio lo zinco in gran copia, usasi questo piuttosto che gli ossidi superiormente menzionati; così riesce più facile il pervenire ad una composizione determinata, la fusione esige minore dispendio di combustibile, ed insieme minore capacità di recipienti (crogiuoli).

La blenda torrefatta dovrebbe essa pure avere la preferenza sulla giallamina, perciocchè essa non contiene silice, e se compiutamente desolforata, rappresenta, per dir così, pretto ossido di zinco.

L'apparecchio in cui si prepara l'ottone è un forno, la cui forma è rappresentata dalle figure 569 e 570. Il corpo del forno è di forma

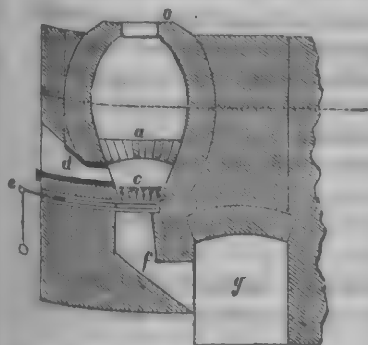
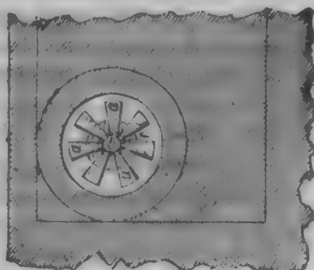


Fig. 569


Fig. 570

ovale, ad $^1/_3$ incirca della sua altezza partono dalle pareti, e vanno

ad appoggiarsi contro un mattone centrale *b*, parecchi archi *a a a*, che formano essenzialmente il piano su cui si collocano i crogiuoli riempiuti delle materie componenti l'ottone. Gli spazii intermedii agli archi servono al passaggio della fiamma che emerge dal combustibile (litantrace), che bruciasi sopra la graticola *c*. Si termina superiormente il forno con una bocca circolare *o*, per la quale si determina il tirante d'aria, e l'uscita dei prodotti della combustione. Questa apertura può chiudersi a volontà con un coperchio, nel cui mezzo è praticato un foro: *d* è una porta per la quale si carica il combustibile sulla graticola *c*; *e* è un registro mercè cui si può intercettare il passaggio dell'aria attraverso la graticola; *f* è il ceneraio e *g* è una galleria sotterranea nella quale cadono le ceneri, e per cui l'aria passa ad alimentare la combustione. Usasi in questo forno il litantrace (1). I crogiuoli nei quali si fonde il miscuglio debbono essere di ottima terra refrattaria, capaci non solo di resistere a forte calore, ma altresì di sostenere senza rompersi alternative di temperatura: la capacità loro è tale che essi possono contenere 20 chil. di lega.

La fabbricazione dell'ottone fassi frequentemente in due tempi: nel primo si ottiene una lega povera di zinco, che prende il nome di *arcot*, nella quale il rame trovasi unito a 20 $^0/_0$ incirca di zinco. Questa lega poi si rifonde, con addizione di nuovo zinco in proporzione variabile secondo la qualità di ottone che vuolsi fabbricare. Per l'arcot usasi caricare i crogiuoli nella maniera seguente: si polverizzano sottilmente la calamina, la cadmia (*kies*) ed il carbone, e pongonsi nelle opportune proporzioni in una cassa di legno, in cui queste sostanze si mescono quanto più puossi uniformemente. Si agevola l'operazione con addizione di alquanta acqua; il miscuglio tuttavia non s'impiega che dopo compiuta essiccazione.

Le proporzioni che s'impiegano per preparare l'arcot sono:

Rame rosetta	chil.	30
Calamina	»	20
Cadmia (*kies*)	»	10
Carbone	»	16

(1) Altra volta i forni per l'ottone non aveano graticola: il piano su cui si collocavano i crogiuoli era il medesimo su cui si poneva il combustibile. Tra i crogiuoli trovavansi fori praticati nel piano succennato, pei quali penetrava l'aria ad

Il miscuglio di calamina, kies e carbone s'introduce e si comprime nel crogiuolo, che deve già essersi fortemente scaldato nel forno; poi nel miscuglio s'impianta a forza il rame rosetta in pezzi: compiuta la carica, si copre questa con uno strato di carbone, poi il crogiuolo si porta, col mezzo d'una lunga tenaglia, entro il forno per l'apertura *o*, e quivi si scalda fino a riduzione e fusione dei materiali. Lo zinco è ridotto dal carbone; esso reagisce sul rame, e con esso si combina formando la lega che, fusa, si raduna in fondo al crogiuolo.

Dalle proporzioni indicate d'ingredienti si ottengono 37 chil. di arcot; nel residuo che resta sopra la massa metallica fusa rinviensi ancora alquanto ottone ($^1/_2$ chil. incirca) sotto forma di granaglia.

I fonditori preparano spesso l'arcot fondendo insieme ottone in frantumi (detto *mitraille jaune* dai Francesi) quale si trova in commercio, con una tale proporzione di rame in frantumi (*mitraille rouge*), da avere una lega contenente da 20 a 25 $^0/_0$ di zinco. Comunque si prepari la lega accennata, essa non si cola entro stampi, ma sì in una cavità o fossa fatta con argilla, e polverizzata di carbone, dove la lega si raffredda, e non appena è solidificata, si rompe in pezzi, mentre è ancora caldissima.

L'arcot si converte in ottone con addizione di calamina e carbone, a cui per lo più si uniscono ancora frantumi di vecchio ottone ed alquanto zinco metallico. Le proporzioni variano secondo il lavoro a cui si destina il prodotto. L'ottone che si destina al lavoro del tornio, e si cola in lastre della spessezza di m. 0,015 a 0,16 e dicesi dai Francesi *presse plate*, si ottiene fondendo insieme

Arcot	chil.	20 $^1/_2$
Ottone	»	12
Ottone in frantumi	»	9
Calamina e kies	»	30
Carbone	»	16

fuso il miscuglio, vi si aggiungono ancora 3 chil. incirca di zinco.

L'ottone che si destina alla fabbricazione dei fili fini per farne spilli si compone fondendo

alimentare la combustione, e che servivano pure al passaggio delle ceneri nel ceneraio. Il forno che abbiamo descritto può servire altresì quando a vece di litantrace si volessero adoperare ligniti o legno.

Arcot	chil.	20
Rame rosetta	»	15
Ottone in frantumi	»	5
Calamina e kies	»	30
Carbone	»	16

dopo la fusione vi si aggiungono 4 chil. di zinco.

Si cola il metallo entro stampi. Per farne lastre la colata si fa, come già dicemmo pel rame (§ 1860), tra due lastre di pietra (granito), le quali si coprono dalla parte corrispondente al getto con uno strato d'argilla, che dev'essere, quanto è possibile, uniforme e liscio, poi seccato e cotto con fuoco di carboni. Un orlo di ferro, interposto tra le due pietre, limita la distanza di queste, e determina la spessezza del gitto. Se le lastre che voglionsi fabbricare sono molto voluminose, riesce necessario riunire la lega fusa di parecchi crogiuoli in un solo. Le materie che non si fusero nei crogiuoli sono sottoposte a lavatura, colla quale si ricupera una parte della lega in granaglia. Questa tuttavia non è di puro ottone, ma risulta da una mescolanza di ottone, ferro (ridotto probabilmente durante la fusione) e silicato di zinco. Se adoprasi blenda pura torrefatta a dovere, non si ha a temere la perdita d'una parte dello zinco, giacchè essa non contiene silicato.

§ 1862. — La fabbricazione dell'ottone si può rendere più economica tralasciando la preparazione dell'arcot, e fondendo immediatamente le proporzioni d'ingredienti che si richieggono per la voluta composizione dell'ottone. Essa si semplifica ancor più quando si sostituisca alla calamina ed alla blenda torrefatta lo zinco metallico. In questo caso è d'uopo portare il rame a fusione nel crugiuolo, poi aggiungervi a piccole porzioni lo zinco: al momento in cui i due metalli si uniscono, v'ha produzione notevole di calore, la quale, se lo zinco s'introducesse tutto in una volta, sarebbe capace di cagionare la volatilizzazione e la dispersione d'una notevole proporzione di zinco. Questa tuttavia non può evitarsi interamente; perciò, affine di ottenere una lega contenente 34 % di zinco, si fa mescolanza di rame rosetta 65 parti e zinco 37. Si aggiunge al miscuglio alquanto carbone (12 parti), sia per ridurre l'ossido di rame contenuto nel rame rosetta, sia per impedire, per quanto è possibile, l'ossidazione dello zinco. Se insieme al rame ed allo zinco si fonde vecchio ottone

in frantumi, è mestieri conoscerne la composizione per regolare la proporzione del rame e dello zinco. Quando vuolsi fabbricare ottone che sia, come dicesi, secco, si aggiungono da $1\ ^1/_2$ a $2\ ^0/_0$ di piombo.

§ **1863**. — Le tavole di ottone s'impiegano per differenti lavori, cioè per farne fili, per conformarle in vasi od in lamiere. Pel primo scopo si usa di tagliare una lastra in parecchie lacinie lunghe quanto è la lastra; gli orli meno regolari si destinano a minori lavori. Per l'incontro se vuolsi far lamiera si taglian le lastre nel senso della larghezza, e con dimensioni proporzionate a quella della lamiera che vuolsi fabbricare. Per far fili, si preferisce talvolta, ed è più economico, il gittare l'ottone in verghe.

Le lacinie destinate a far fili si passano dapprima al laminatoio parecchie volte; il metallo che s'incrudisce ha mestieri d'essere di quando in quando ricotto; dopo una conveniente laminazione si taglia in strette fettucce, che poi si sottopongono al trafilamento, che si conduce come pel ferro. Per disporre i fili di ottone a prendere i minori diametri della trafila, si preparano col ricuocerli, poi coll'avvivarli immergendoli vuoi nell'acido piroligoso, vuoi nella birra acida, vuoi anche entro acido solforico diluto, o nelle acque madri dell'allume, quando queste si abbiano disponibili.

Per fabbricar lamine o fogli di rame, le lastre tagliate in dimensioni convenienti si scaldano a fuoco di legno in un forno a riverbero, in cui esse sono così disposte che la fiamma le involga in tutto il loro ambito (così ad Hegermühl), poi si passano al laminatoio e ad ogni assottigliamento è necessario riportarle nel forno e ricuocerle. Per rendere più facile la laminazione e far sì che le superficie riescano più unite, si ungono le lamine con grasso. Terminato l'assottigliamento, si avvivano le lastre in un liquido acido, poi si lavano in acqua pura. Prima d'esser poste in commercio, esse vengono raschiate ed appianate. Le lastre le più sottili (*clinquant*) vengono avvolte sopra se stesse in cilindri o rulli (*rouleaux*). Per far vasi di ottone, come casseruole, coppe, ecc., lavorasi la lastra d'ottone, tagliata in pezzi circolari, vuoi al martello, vuoi col mezzo di valida pressione entro stampi, ecc.

§ **1864**. — **Oro falso.** — Si fabbrica sottoponendo lastrelle sottili di ottone al martellamento: il martello batte da 300 a 400 colpi per minuto; a questo lavoro meccanico si assoggettano manipoli di 40 ed anche 80 lamine sovrapposte l'una all'altra. La percussione

violenta dà all'ottone maggiore densità e lo splendore dell'oro.

Al rame si dà talvolta l'aspetto dell'oro con una operazione quasi di cementazione, ponendolo in verghe od in lastre entro vasi (crogiuoli ad esempio) nei quali si facciano svolgere vapori di zinco; questi formano alla superficie del rame una lega gialla, di colore simile a quello dell'oro. Gli oggetti già fabbricati in rame si colorano pure in giallo dorato, quando si facciano reagire con una soluzione debole d'acido cloridrico, a cui siasi aggiunto alquanto bitartrato di potassa ed un'amalgama di zinco.

§ **1865**. — **Bronzi**. — Non ritorneremo su quanto abbiamo già esposto ai §§ 932 e seguenti intorno alle leghe di rame e stagno, che si conoscono sotto il nome generico di *bronzi*. Dicemmo già delle proporzioni varie nelle quali questi due metalli si uniscono per ottenere leghe che si prestino a lavori diversi, e si distinguano ora per la facilità colla quale ricevano le impronte, ora per la tenacità e l'elasticità unite ad una sufficiente durezza, ora per la durezza e l'elasticità, cagione della loro sonorità. Al presente non ci rimane che aggiungere alcuni particolari tecnici intorno alla fabbricazione di queste leghe.

La fusione dei metalli che compongono le varie specie di bronzo si eseguisce ora entro crogiuoli (per le medaglie e pei piccoli oggetti di getto), ora entro forni a riverbero (per gli oggetti di maggior mole, quali sono le campane, i cannoni, le statue monumentali, ecc.).

Pei piccoli oggetti la fondita si eseguisce vuoi in un forno a vento, vuoi in un forno di fucina alimentato da una corrente d'aria proveniente da una macchina soffiante. Quest'ultimo mezzo si preferisce perchè più facile riesce il conseguire un fuoco vivo ed una pronta fusione: 4 o 5 chil. di bronzo debbono fondersi in 12 a 15 minuti. I crogiuoli che servono alla fusione sono di grafite provenienti per lo più da Passau (Baviera). La temperatura a cui si porta la lega fusa deve essere compresa entro certi limiti. L'esperienza è guida in questa materia: se la lega è troppo fredda, essa riesce pastosa, e non riceve con precisione l'impronta dello stampo; se troppo calda, essa determina un troppo violento svolgimento di vapore acquoso dagli stampi, ed i gitti riescono deturpati da cavernosità (*soufflures*). L'aspetto della lega fusa è indizio di temperatura conveniente. Il colore della lega dev'essere bianco sporco; la sua superficie dev'essere unita e coperta da uno strato d'ossido, che mostra fessure qua e là, attraverso alle

quali si scorge il metallo terso, o di colore bianco splendente. Se la temperatura è troppo bassa, l'ossido ha aspetto granoso (*mamelonné*); se troppo forte è la temperatura, l'ossido si fonde e prende un colore bianco brillante.

I modelli nei quali si gitta il bronzo per farne medaglie sono fatti con sabbia argillosa, la quale si schiaccia con un rullo, poi s'inumidisce con un po' d'acqua; con essa si procede a fare gli stampi, i quali si eseguiscono presso a poco col metodo che abbiamo descritto al § 1716 pei getti di ferraccio. Ad impedire l'aderenza del modello alla sabbia, si copre questa con uno strato di polvere sottile di carbone, a cui si può sostituire la polvere d'ossa calcinate, l'ardesia polverizzata, ecc. Si preferisce la polvere d'ossa perchè facile a togliersi, se aderente alla medaglia, col mezzo d'un acido: tolto il modello, l'impronta è rimendata, se è d'uopo, poi fatta seccare al fuoco. Nel preparare gli stampi, giova che la loro parte esterna sia fatta con sabbia piuttosto grossa, e con sabbia fina quella parte che deve ricevere l'impronta; così la porosità della materia su cui si versa il metallo fuso rende più facile l'estricarsi del vapore acquoso. Le medaglie non ricevono col getto che l'abbozzo delle figure e dei disegni che esse debbono rappresentare: esse si compiono col lavoro del bilanciere. La dimensione dei getti per le medaglie dev'essere tale che esattamente corrisponda alle dimensioni del conio col quale s'imprimono gli accennati disegni. È questa una difficoltà assai rilevante. Se infatti si faccia sulla sabbia dello stampo l'impronta d'una medaglia da riprodursi, ed in tale impronta si getti il bronzo, l'abbozzo così ottenuto riuscirà di dimensioni minori che non sono quelle della medaglia; e ciò perchè il bronzo colato non conserva esattamente le dimensioni dell'impronta, causa il suo ristringimento a cui esso va soggetto quando si solidifica e si raffredda. Per ovviare a codesto inconveniente usasi accrescere le dimensioni del modello prima di portarlo sulla sabbia, così che l'impronta che esso lascia riesca alquanto maggiore del vero, e l'errore si compensi poi col ristringimento a cui va soggetto il metallo. Usossi per tale oggetto di applicare sul modello una foglia sottile di piombo, che si faceva aderire col fregamento: al quale ripiego si sostituì una stagnatura del modello che ne accrescesse convenientemente le dimensioni. La stagnatura fa scomparire i tratti minuti del modello, la qual cosa non ha inconveniente, giacchè questi debbono farsi manifesti col lavoro della coniatura.

Tosto dopo la colata, ed appena solidificato il metallo, estraggonsi le medaglie abbozzate, e s'immergono nell'acqua fredda. Questa pratica ha per effetto il dare al bronzo la mollezza necessaria perchè facilmente riceva l'impronta del conio.

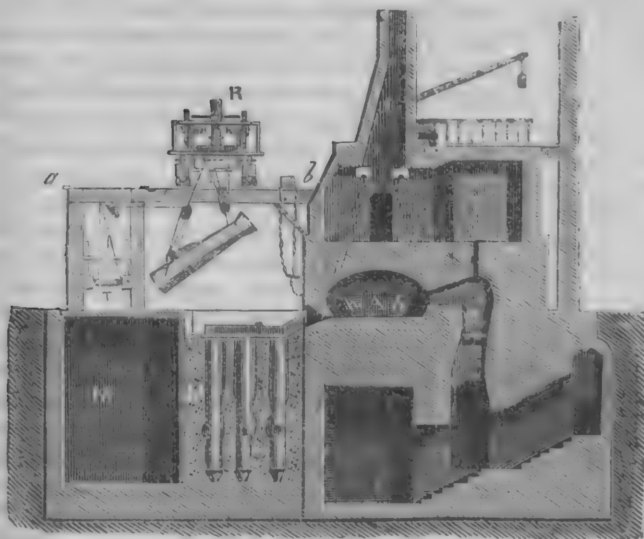
La coniatura esige per lo più da due a quattro successive pressioni sotto il conio col mezzo del bilanciere; ciascuna pressione risulta da parecchi colpi dello strumento. Il metallo compresso s'incrudisce e rifiuterebbe un ulteriore lavoro; perciò a ciascuna pressione si fa succedere un riscaldamento (*récuit*) ed un rapido raffreddamento (*trempe*, *tempera*), che ridona al bronzo la necessaria cedevolezza (1).

§ **1866**. — La fusione del bronzo che serve alla fabbricazione dei cannoni o delle campane esige l'impiego di forni a riverbero. Per questo genere di lavoro impiegasi come combustibile il legno. Le figure 571 e 572 rappresentano un forno quale si adopera per la fondita dei cannoni. La sezione orizzontale della cavità A di questo forno è circolare: il focolare F, munito di graticola, riceve il legno che sopra vi si getta per l'apertura *o*, che tosto si chiude con un coperchio: il vôlto rappresenta una calotta sferica depressa; alla sua base si trovano quattro aperture *hh* che comunicano coi quattro canali *ee*, che fanno ufficio di camini, e sboccano tutti nel camino principale C, per le aperture *gg*: E, è una camera in cui si pone il legno che deve servire alla fondita; *i* è il foro per cui si fa la colata del metallo fuso: durante la fondita tiensi esso chiuso con un turacciolo di ferro intonacato d'argilla: *mn* sono due aperture laterali, le

(1) Il lavoro che abbiamo descritto è, come scorgesi, assai lungo e dispendioso: e certamente sarebbe da desiderarsi che altri procedimenti gli si sostituissero. Crediamo qui opportuno di far menzione delle ricerche di un nostro distinto artefice, il signor Cavigioli Carlo, il quale da molti anni si adopera nel sostituire al lavoro della coniatura delle medaglie, quello del gittarle entro stampi. Per riuscire in questo lavoro, ed imitare col gitto ciò che si fa col conio sotto la pressione del bilanciere, è necessario ottenere grande nitidezza negli stampi, riproduzione perfetta dell'impronto, senza bisogno di ritocchi, e conservazione delle dimensioni del modello. Il signor Cavigioli riuscì a questo difficile intento, colla scelta opportuna delle materie colle quali egli forma gli stampi, e con procedimenti di colatura che egli (per quanto sappiamo) non ha disvelati. Le riproduzioni da lui ottenute, e che egli presentò in parecchie esposizioni nazionali ed estere, imitano fedelmente il lavoro delle medaglie coniate.

quali sono munite di porta moventesi a saracinesca; egli è per queste aperture che s'introduce nel forno la materia metallica da fondersi;

Fig. 571



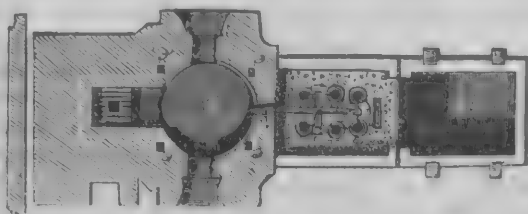


Fig. 572

per queste medesime aperture si lavora la materia fusa con riavoli di legno, come diremo tra poco. Dall'apertura *i* parte un canale leggermente inclinato, il quale si divide in altrettanti canaletti quanti sono i cannoni da gittarsi, ciascuno dei quali ha la sua forma collo-

cata verticalmente. Per fabbricare le forme, cominciasi dal raffigurare un modello in rilievo con un'asta centrale, intorno a cui si fissano asticelle di legno, che poi si coprono di gesso e di terra, e si torniscono in modo da raffigurare rozzamente il pezzo da gittarsi, con un volume maggiore di quello che poi deve avere il pezzo dopo il lavoro della tornitura. Intorno a questo modello fassi lo stampo con una mescolanza d'argilla, pelo di vacca e sterco di cavallo. L'argilla deve essere esente da carbonato di calce e da silicato di ferro: il primo specialmente sarebbe pernicioso per lo svolgimento d'acido carbonico che per esso si farebbe in contatto del metallo fuso, onde nascerebbero cavernosità e vani nella massa metallica: 4 parti d'argilla, impastata con acqua, si mescono con 1 parte di sterco di cavallo, poi si lasciano a sè per circa 8 giorni a subire una specie di putrefazione; l'argilla così preparata si unisce a $^3/_4$ del suo peso di sabbia, a cui siasi già misto circa $^1/_6$ di peli di vacca. Compiute le forme, e corroborate esternamente da un'armatura in ferro, romponsi i modelli, e le forme si seccano a dovere, poi si portano nella camera M, e quivi si collocano verticalmente, colla parte corrispondente alla bocca del pezzo rivolta in alto; la lunghezza delle forme dev'essere notevolmente maggiore di quella dei pezzi, affinchè si abbia un soprappiù di metallo che sovrasti al pezzo, e che i Francesi dicono *masselotte*. Le forme poi sono assicurate e corroborate da terra che intorno ad esse si accumula e si batte. La fossa M', attigua a quella in cui le forme stanno collocate, serve a ricevere la terra medesima quando, compiuta la fondita, si estraggono i pezzi.

La carica del forno si compone di vecchio bronzo, di cannoni che si rifondono perchè guasti per l'uso, di residui di fondite precedenti, di torniature di bronzo, ecc. Di queste materie metalliche è mestieri conoscere a puntino la composizione per regolarne a dovere le porzioni, affinchè la lega totale risulti quale si esige pel bronzo dei cannoni, avuto anche riguardo al loro volume (§ 952). Un'avvertenza è necessaria, che cioè si ecceda alcun poco nello stagno, giacchè una parte di questo metallo si ossida e va perduta. Per avere effettivamente una composizione di 100 di rame ed 11 di stagno, vuolsi fare una carica con 100 di rame e 13 a 14 di stagno. Nel caricare il forno è mestieri collocare i pezzi maggiori di bronzo, le leghe meno fusibili, e le verghe di rame puro in luogo dove la temperatura sia più elevata. Serbansi le leghe più fusibili e lo stagno nuovo per es-

sere introdotti nel forno a lavoro già innoltrato: fatta la carica, si comincia a riscaldare il forno con un fuoco dolce per 3 o 4 ore. I bronzi presentano in questo periodo il fenomeno della liquazione, cioè della separazione di una lega più fusibile che non è quella che li compone normalmente, e che è più ricca di stagno; dopo 6 o 7 ore di fuoco crescente, avviene pure la fusione delle leghe meno fusibili; il fonditore a questo punto introduce nel bagno metallico una lunga pertica di legno ben secco, e con essa comincia ad agitare la massa quasi fusa, portando verso la parte più calda del forno quelle materie che non ancora son liquefatte. Ciò fatto, il fonditore aggiunge al bagno le leghe più fusibili e lo stagno metallico, agita ancora una volta la massa liquefatta, ne toglie con una specie di raschiatoio di legno la scoria che nuota alla superficie, e ripete ancora una volta quest'operazione, dopo aver data maggior forza al fuoco per rendere compiuta la liquidità del bronzo: allora egli procede allo spillare il metallo liquido, il che si fa spingendo verso l'interno del forno il turacciolo che chiude il foro *i;* il metallo cola entro le forme, e le riempie.

Avvertenza necessaria per la buona riuscita della fondita si è che i metalli siano di buona qualità. La presenza del solfo, del piombo, del ferro, dell'arsenico, sarebbe grandemente nociva. Lo stagno di Malacca è quello a cui si dà la preferenza. Quanto alle leghe che già si fusero altra volta, esse sono per fermo ottime da questo lato, giacchè per le ripetute fusioni esse soggiacquero ad un vero affinamento. È cosa inoltre indispensabile il regolare la combustione in modo che l'atmosfera del forno non riesca ossidante; quindi le porte laterali di caricamento solo tengonsi aperte quando la necessità del lavoro lo esiga. La liquidità perfetta della lega è condizione essa pure indispensabile per una buona fondita: si riconosce che questo punto si è raggiunto, da ciò che la pertica di legno con cui si smuove il metallo facilmente vi si affonda a toccare il suolo del forno; la materia fusa, ed agitata, dà un suono chiaro, e scossa col bastone, si divide in goccioline, e mostra onde, le quali rapide portansi dal centro alla periferia. La fiamma è chiara e splendente. È cosa puranche necessaria che il riempimento delle forme si faccia successivamente, perchè ciascuna d'esse si riempisca prontamente. Quando le forme sono piene, si copre la superficie del metallo con carbone, che tosto si accende, ed impedisce il troppo pronto raffreddamento.

Nel solidificarsi il bronzo dei cannoni va soggetto a notevole ri-

stringimento. È questa la cagione per cui spesso nei cannoni si formano cavernosità che li rendono inservibili; ad evitare questo sconcio serve la massa di metallo fuso che si gitta di soprappiù (*masselotte*), la quale fornisce materia ancor liquida a compiere i vani che tendono a formarsi. La lega inoltre va soggetta, come già dicemmo altra volta, alla liquazione, per la quale si separa un composto ricco di stagno dalla massa totale, che così riesce più abbondante di rame; di qui risultano macchie bianche, le quali deturpano il gitto, e, quel che è più, rendono il cannone inservibile, giacchè la lega bianca si fonde pel calore che si produce nella combustione della polvere. La separazione di questa lega ha minore inconveniente quando essa, come più leggera, viene a portarsi alla parte superiore del gitto nella massa sovrastante.

Dopo la solidificazione dei pezzi gettati, si procede alla loro estrazione, il che si fa togliendo la terra che li involge, ed estraendoli dalla fossa M (fig. 571) col mezzo di opportuno congegno. Questo lavoro è agevolato dall'impiego di un piccol sistema di rotaie *ab*, su cui scorre il carretto R. Gli ulteriori lavori, ai quali si assoggettano i cannoni, consistono nella tornitura all'esterno, nel trivellamento che ne fa l'anima, ecc.

§ **1867**. — Quanto al fondere le campane, il lavoro non è molto differente da quello che descrivemmo finora. Usasi pure un forno a riverbero, e per combustibile il legno ben secco: e si preferisce il legno bianco e leggero, al forte e denso. La lega essendo più fusibile che quella dei cannoni, non richiedesi per fonderla una temperatura tanto elevata, come vuolsi per quelli. La fiamma deve qui pure essere riducente: se questa precauzione si trascura, buona parte dello stagno si ossida, e la lega prende composizione che si accosta a quella del bronzo dei cannoni: le campane riescono in tal caso di lega molle e poco sonora. Facile è la liquazione in questa lega: fortunatamente la massa del gitto non è ragguardevole, e pronto è il raffreddamento, e non dà tempo alla separazione di leghe diverse.

§ **1868**. — **Estrazione del rame dal bronzo delle campane.** — Abbiamo già osservato, che se una lega di rame e stagno si tiene per qualche tempo in fusione in contatto di un'atmosfera ossidante, se ne separa allo stato d'ossido una più o meno notevole parte dello stagno, sicchè il rame vi diventa predominante. Il qual fatto proviene dalla ossidabilità dello stagno maggiore di quella del rame. Per una

egual ragione, se pongasi a reagire ossido di rame e stagno metallico, sotto l'influenza di temperatura bastevole per fondere il rame, si avrà ossidazione dello stagno, e riduzione del rame a metallicità. Su questi fatti si appoggiò Fourcroy per estrarre il rame dai bronzi delle campane. Il procedimento consiste in queste operazioni.

Calcinasi un peso determinato di bronzo da campana in un forno a riverbero, finchè sia compiutamente ossidato: l'ossido si polverizza, e si mescola con un peso doppio del precedente del medesimo bronzo, portato esso pure a fusione in un forno a riverbero. Si agita il miscuglio mentre si scalda a forte calore; dopo alcune ore il bronzo è scomposto, e si ha un bagno metallico di rame quasi puro, su cui nuota una scoria che è composta d'ossido di stagno combinato con ossido di rame, e con materie terrose provenienti dalle pareti del forno. Tolte le scorie, si cola il rame fuso, che non contiene che 1 $^0/_0$ di stagno. Le scorie sono peste e lavate, così se ne separano frantumi di rame che vi rimasero frammisti. Le scorie lavate e seccate sono unite ad $^1/_8$ del loro peso di carbone, e fuse al forno a riverbero: v'ha riduzione dello stagno e del rame, e formazione d'una lega di 60 parti di stagno e 40 di rame. Restano ancora scorie più ricche di stagno, che si fondono in un forno a manica con carbone, e forniscono una lega di 72 di stagno e 28 di rame. La prima delle due leghe tratte dalle scorie si fonde in un forno a riverbero, in un'atmosfera ossidante: lo stagno si ossida, e forma sul bagno metallico una scoria che prende un'altezza di 5 a 6 millimetri; questa tolta, si ha ridotta una lega di composizione identica a quella delle campane, la quale ossidata a sua volta si fa reagire con altro bronzo da campana, ecc. Nella ossidazione delle leghe ricche di stagno si può facilmente riconoscere il punto a cui comincia ad ossidarsi il rame, giacchè le scorie che fino a quel segno si conservarono bianche prendono poi una tinta bigia. Si può pertanto separare le scorie di puro stagno, poi, continuando l'ossidazione, si ottengono scorie che contengono notevole proporzione di rame. L'ossido di stagno può ridursi a metallo in un forno a manica misto ad $^1/_{10}$ del suo peso di carbone. Se lo stagno contenesse notevole proporzione di rame, abbandonato al riposo si separerebbe in stagno quasi puro, che verrebbe a galla, ed in una lega ramifera, che si radunerebbe in fondo del recipiente e se ne potrebbe separare.

Una lega ricca di stagno e povera di rame può impoverirsi di sta-

gno col mezzo della liquazione, scaldandola cioè moderatamente: buona parte dello stagno si fonde con poco rame; resta uno scheletro che contiene molto rame e poco stagno.

§ **1869**. — **Bronzi in polvere.** — Trovansi in commercio polveri metalliche, sottili, morbide e dolci al tatto, che facilmente aderiscono alle dita, alla carta, e si conoscono sotto il nome di *bronzi in polvere:* ne fanno uso specialmente gli stampatori per i caratteri a splendore metallico; i verniciatori per dare l'abbronzatura ai metalli, ai gitti di gesso; i fabbricanti di carte stampate, ecc. Provengono questi prodotti particolarmente dalle fabbriche di Norimberga, ed hanno prezzo assai elevato: la loro fabbricazione è tenuta secreta. Se ne trovano di varii colori, e si distinguono colle denominazioni di

1 *Giallo-pallido*
2 *Giallo-scuro*
3 *Giallo-ranciato*
4 *Ranciato*
5 *Rosso di rame*
6 *Violaceo*
7 *Verde*
8 *Bianco*

Il signor König ha fatte ricerche chimiche intorno alla composizione di queste polveri; esse danno la chiave della fabbricazione di questi bellissimi prodotti, e noi ne diamo qui un brevissimo cenno.

I bronzi dei numeri **1**, **2**, **3**, **4**, **6**, **7** si compongono di rame e zinco, con tracce di ferro. Quelli dei numeri **3**, **4**, **6**, **7** sono coperti d'una patina di rame ossidato; il n° **5** non contiene che rame con tracce d'ossigeno. La presenza del protossido di rame si riconosce facilmente quando questo bronzo si tratta con un acido debole (solforico, cloridrico, od anche nitrico allungatissimo), esso prende allora il colore del rame puro; gli altri bronzi, trattati nella stessa maniera, prendono la tinta di leghe di rame e zinco. Il bronzo bianco (n° **8**) è una lega di zinco e stagno con poco ferro. L'analisi di questi bronzi diede i seguenti risultamenti:

	In 100			
Numeri	Rame	Zinco	Ferro	Stagno
1	82,33	16,69	0,16	»
2	84,50	15,30	0,07	»
3	90,00	9,60	0,20	»
4	98,93	0,73	0,08	»
5	99,90	»	tracce	»
6	98,22	0,50	0,30	tracce
7	84,32	15,02	0,03	tracce
8	»	2,39	0,56	96,46

L'esame analitico di questi bronzi condusse il sig. König a supporre che, a parte il vario naturale colore delle leghe, le tinte loro provenissero da vario grado di riscaldamento in contatto dell'aria, e dalla ossidazione loro superficiale spinta a limiti varii. Infatti il bronzo n° **1**, scaldato gradatamente sopra una lastra di porcellana, passa per tutte le gradazioni di colore dell'iride; esso prende poi una tinta elegante violacea, a cui finalmente succede la compiuta ossidazione, ed una colorazione in nero. Eguali mutazioni di colore mostra il n° **2**, che è capace di prendere una tinta verde elegante: simili fenomeni mostra il n° **3**. Il n° **4** prende facilmente una bella tinta violacea, che passa all'azzurro, quindi al giallo di ottone. Il n° **5** prende successivamente il violaceo, il verdastro, poi il giallo ed il nero. Il n° **6** prende il giallo; poi il verde ed il nero; il n° **7** diventa giallo-chiaro, e quindi giallo-scuro e nero. Il n° **8** non presenta gradazione di colore e diventa, ossidandosi, nero-bigio. La questione della colorazione sembra adunque riassumersi nel riscaldare ad una temperatura conveniente le leghe accennate. L'autore, nell'esame di questi bronzi, vi rinvenne proporzioni varie d'una materia grassa, che può togliersi coll'etere, coll'alcool, ecc.: egli pensa che la materia grassa, qualche essa sia, s'impiega come veicolo di regolare riscaldamento.

L'ottenere le leghe metalliche allo stato di attenuazione quale è quello in cui si rinvengono nei bronzi colorati, è cosa facile triturando sopra una macina con miele od acqua i fogli delle leghe accennate, preparati col martello come fassi per l'oro falso; lavando il prodotto con acqua, quindi passandolo al setaccio se ne separano le parti più grossolane (1).

§ **1870**. — **Fissazione del rame e delle sue leghe sul ferro.** — Il rame è capace di contrarre lega col ferro: lo stesso dicasi delle leghe di rame e zinco; per ottenere l'intento è necessario che il ferro si ponga in contatto col rame o colla lega ramifera dopo avvivamento perfetto della sua superficie, ed a temperatura bastantemente elevata perchè avvenga la combinazione col rame o coi metalli della lega ramifera.

(1) V. *Technologiste* 1857, p. 561. — L'autore esaminò pure la polvere nera, di cui si valgono i vernicatori per dare ai gitti di gesso la tinta del ferraccio, e la trovò costituita da antimonio grandemente diviso, quale si può ottenere precipitandolo dalle soluzioni dei suoi sali col mezzo dello zinco.

Per tal modo da lungo tempo usasi il rame a saldare ferro con ferro (§ 950). Per tal modo altresì puossi facilmente coprire il ferro di uno strato di rame o di ottone. L'americano Bucklin procede a tal uopo siccome segue. Dopo avere avvivato il ferro con acido solforico allungato, egli comincia dal coprirlo di strato di zinco con uno di quei mezzi che s'impiegano per la così detta galvanizzazione; ciò fatto, egli immerge il ferro zincato in un bagno di rame fuso, coperto di una materia incombustibile (l'autore non dice quale; forse potrebbe servire il borato di soda od il sale ammoniaco): estratto il ferro, lo si rinviene già coperto d'uno strato di rame, a cui puossi dare maggior forza e durevolezza immergendo il ferro così preparato in soluzione di sale ammoniaco, quindi in un bagno di zinco, e nuovamente in un bagno di rame, e rinnovando queste immersioni parecchie volte. Se al rame si sostituisca l'ottone od un'altra lega ramifera, otterrassi la fissazione della medesima sul ferro (1). Per ottenere il medesimo intento il sig. Pomeroy suggerisce di avvivare il ferro con acido solforico, seccarlo a fuoco vivo, cuoprirlo d'una poltiglia molle d'argilla, farlo seccare ancora, e quindi immergerlo entro bagno di rame. L'aderenza del rame al ferro è pronta: per una lastra sottile bastano alcuni secondi; se la massa del ferro è alquanto ragguardevole, l'immersione deve durare alquanto più. Lo strato d'argilla serve a proteggere il ferro dalla ossidazione. Se vogliasi fissare sul ferro uno strato di rame alquanto alto, gioverà, dopo una prima immersione, eseguirne un'altra o parecchie altre. Le lastre di ferro ramato, o coperto di lega ramifera, possono certamente ricevere molte applicazioni, ad esempio, nel rivestire i bastimenti, nel costruire caldaie a vapore, ecc. (2). Giova ramare i chiodi coi quali si fissano le armature di rame dei bastimenti, al qual uopo meglio che i chiodi di rame serviranno i chiodi di ferro coperti di rame. Per raggiungere il medesimo intento della ramatura del ferro i signori Watt e Burgess avvivano il ferro con acido solforico allungato con acqua, quindi lo lavano in una soluzione debole di cloruro di zinco, poi lo seccano a temperatura vicina a quella a cui si volatilizza il cloruro di zinco, e tosto l'immergono in un bagno di rame fuso, ovvero di una lega di 97 parti di rame, 2 di zinco ed 1 di stagno. La durata

(1) *Technologiste* 1853, p. 340.

(2) *Technologiste* 1852, p. 69.

dell'immersione varia secondo le dimensioni degli oggetti che si lavorano. Per evitare l'ossidazione del rame, consigliano gli autori di portare gli oggetti estratti dal rame fuso in un'atmosfera non ossidante (acido carbonico, vapori d'un idrocarburo, ecc.), ovvero d'immergerli in un flusso, il quale può porsi sul bagno di rame in fusione, sicchè gli oggetti se ne ricoprano nell'atto in cui si estraggono (1).

§ **1871**. — Differente, e forse capace di fornire un prodotto migliore e più compiuta unione del ferro col rame o con una lega ramifera (ottone, bronzo), è il procedimento proposto dal sig. W. Tytherleigh di Birmingham. Supponendo che trattisi di preparare una lastra di ferro coperta di uno strato di ottone, si porrà quella in un forno a riverbero ed in posizione orizzontale dopo averla avvivata con un acido; sovr'essa si porrà uno strato di ottone in limatura, il quale poi si ricoprirà di borace. La lastra così preparata si scalderà a temperatura per cui la lega si porti a liquidità, poi si toglierà dal forno. L'aderenza della lega al ferro sarà tale, che resisterà alla prova del laminatoio e d'altri lavori meccanici: adoperando un forno a riverbero, munito di due porte opposte, si può eseguire il lavoro accennato sopra lastre di qualsiasi lunghezza, ed anche applicare lo strato metallico alle due facce delle lastre. Egual procedimento servirebbe per la ramatura, la bronzatura, ecc. Per gli oggetti di minor volume l'autore li avviva con un acido, quindi li immerge nel bagno di rame, o bronzo, od ottone coperto d'uno strato di borace fuso. Gli oggetti alquanto voluminosi debbono essere scaldati prima d'essere immersi nel metallo fuso. Il lavoro descritto si applica al ferro, al ferraccio, ecc. (2).

§ **1872**. — Per coprire il ferro d'uno strato di rame senza ricorrere all'impiego del calore, ed ottenere tuttavia un'adesione dei due metalli, tale che possa resistere anche al brunitoio, il signor Reinsch si serve d'acido cloridrico misto a tre volte il suo volume d'acido cloridrico, a cui egli aggiunge alcune gocce d'una soluzione di solfato di rame: in questo liquido egli immerge gli oggetti di ferro fregati dapprima con cremore di tartaro e con polvere di carbone; dopo alcune ore di immersione, egli estrae gli oggetti e li frega con uno straccio; aggiunge poi maggior quantità di sale di rame all'acido cloridrico, e

(1) *Technologiste* 1854, p. 213.

(2) *Technologiste* 1857, p. 109.

rinnova l'immersione degli oggetti, ripetendo più volte le accennate operazioni ed aumentando per ciascuna la proporzione del sale di rame. Così egli assicura pervenirsi a coprire il ferro di uno strato di rame di qualsiasi spessezza. Si termina coll'immergere gli oggetti ramati in una soluzione alcalina, poi col seccarli e fregarli con creta in polvere (1).

§ **1873.** — Un metodo analogo al descritto si pratica in Inghilterra, secondo il signor Leeben, per la fabbricazione del filo di ferro ramato, che così spesso ora s'incontra in commercio, facendo cioè passare il filo di ferro in un bagno di solfato di rame, quindi lavandolo con acqua pura prima che si faccia passare pei fori della trafila. Lo strato di rame, che copre il ferro, è esso che prova l'azione meccanica del trafilamento; i fili riescono assai più regolari che quando non ricevono l'incrostazione di rame (2).

§ **1874.** — **Stagnatura del rame.** — Il metodo più comune di stagnare il rame consiste nello scaldare questo metallo, ispergerlo di sale ammoniaco in polvere, poi porvi sopra lo stagno: questo si fonde, ed immediatamente scorre ed aderisce al rame: per distribuirvelo regolarmente, se ne frega la superficie, mentre è caldo, con un piumacciuolo di stoppa. Il sale ammoniaco opera qui come avvivatore, reagendo coll'ossido di rame, che cuopre il rame metallico, e scomponendolo, formasi cloruro di rame e di ammoniaca, ed acqua che si evaporano. La superficie del rame detersa trovasi allora in condizione opportuna per contrarre unione collo stagno, che im-

(1) *Technologiste* 1850, p. 651.

(2) V. *Technologiste* 1853, p. 163. — La Memoria del signor Tunner è intitolata *Sur la fabrication de fil de fer en Angleterre*. Le sue osservazioni si riferiscono specialmente alla fabbricazione dei fili di piccol diametro, nella quale, non potendosi più ricorrere alle ricotte, non potrebbesi oltrepassare un certo limite di assottigliamento: l'autore descrive il modo col quale si agevola il trafilamento, col metodo detto *per via umida*. Il filo avvolto sopra un'aspa (*dévidoir*) è immerso in un bagno composto di birra acida, su cui nuota uno strato d'olio d'oliva. Il filo che si va sviluppando uscendo da questo bagno riesce avvivato ed unto: per soprappiù lo si fa passare sopra una tela imbevuta di grasso. Pei fili finissimi, si ricorre inoltre all'immersione in una soluzione di solfato di rame, e successiva lavatura con acqua. La trafila si conserva senza alterazione del diametro dei suoi fori. Si può continuare il lavoro con fori sempre più stretti, finchè lo strato di rame sia scomparso: il filo di ferro acquista per questo modo bellissimo aspetto.

mediatamente l'aggredisce. Questa maniera di stagnatura, malgrado la bellezza della sua apparenza, ha tuttavia poca durata, per la sottigliezza grande dello strato di stagno da cui è costituita.

Biberel vi sostituì la stagnatura *policrona*, composta di 6 parti di stagno ed 1 parte di ferro (Vedi § 851).

I signori Richardson e Motte proposero come ottima tra le stagnature una lega composta di

Stagno	chil.	4,534
Niccolo	»	0,283
Ferro	»	0,198

Questi metalli si fondono in un crogiuolo sotto un flusso composto di 28 gr. di borace ed 85 gr. di vetro pesto.

§ **1875**. — **Piombatura del rame.** — Il rame difficilmente si unisce in lega col piombo: riesce quindi cosa difficile l'ottenere la piombatura del rame in modo soddisfacente per compiuta aderenza ed uniformità di strato. Secondo le ricerche del signor Girard, il problema si risolve facilmente unendo al piombo 6 per 100 di arsenico; meglio ancora riesce quando alla lega arsenifera si uniscono ancora 1 o 2 per 100 di stagno. Gli oggetti da piombarsi sono dapprima avvivati, poi immersi in soluzione di cloruro di zinco; il bagno di piombo si copre con sale ammoniaco. Il piombo deve avere temperatura alquanto superiore a quella della sua fusione. Gli oggetti piombati sono quindi immersi nell'acqua. Questo procedimento è identico a quello che accennammo, suggerito dal medesimo autore, per la piombatura del ferro (1).

§ **1876**. — **Ramatura e bronzatura dello zinco.** — Lo zinco è al presente assai frequentemente impiegato nella fabbricazione di oggetti di gitto, che servono all'adornamento degli edifizii privati delle abitazioni, come pendoli, candelabri, statuette, ecc., sostituendosi vantaggiosamente al bronzo, e ad altre leghe di maggior prezzo, al qual uso esso si presta mirabilmente per la facilità colla quale esso ritrae i più delicati tratti delle forme. Gli si rimprovera la poco bella apparenza ed il suo deturparsi, allorchè, rimasto per qualche tempo in contatto coll'aria, si copre di uno strato bigio di ossido. A questo inconveniente cercò di riparare il signor Ludersdorff, col ricoprirne

(1) *Technologiste* 1853, p. 295.

la superficie di uno strato di un altro metallo, che mentre lo protegge dall'ossidazione, ne rende più piacevole e gradito l'aspetto. I procedimenti coi quali l'autore ha raggiunto l'intento si fondano sulla facilità colla quale lo zinco precipita sopra di sè, dalle soluzioni dei loro sali, altri metalli, i quali, purchè buona sia la scelta del liquido sciogliente, contraggono con esso sufficiente aderenza. Diremo qui sommariamente della ramatura e della bronzatura dello zinco (1). Qualunque sia il metallo di cui vogliasi ricoprire lo zinco, è d'uopo che la superficie di questo sia avvivata a dovere. Fra gli acidi varii che più o meno facilmente disciolgono l'ossido di zinco, l'autore scelse una mescolanza di acido nitrico 2 parti, acido solforico concentrato 1 parte, ed acqua 3 parti. Gli oggetti di zinco vi s'immergono tenendoli con una pinzetta di legno: dopo un'immersione di alcuni secondi si lavano gli oggetti avvivati due volte successive in acqua pura, poi si fanno seccare. Per gli oggetti di maggior mole, pei quali l'immersione riuscirebbe difficile, debbesi ricorrere alle lavature, per le quali tuttavia non servirebbero i liquidi acidi: per tali oggetti l'autore suggerisce un liquido preparato disciogliendo una parte di cremore di tartaro in 4 parti d'acqua, alla temperatura di +75°, a cui si aggiunge carbonato d'ammoniaca, fino a cessazione d'effervescenza. Anche i piccoli oggetti si avvivano convenientemente immergendoli in questo liquido; gli oggetti di maggior mole si lavano ripetute volte con esso, ovvero si coprono d'argilla o di bianco di Spagna, impastato con la soluzione ed a consistenza di poltiglia. Il liquido accennato non discioglie l'ossido, ma lo distacca in guisa, che con leggier fregamento è facile esportarlo. Gli oggetti avvivati in questo modo si seccano, e quanto più si può sollecitamente si assoggettano alle ulteriori operazioni. Per la ramatura preparasi una soluzione di 12 parti di cremore di tartaro purificato e polverizzato, ed 1 parte di carbonato di rame in 24 parti d'acqua a +75 : il miscuglio si tiene a questa temperatura finchè sia cessata l'effervescenza: fatta la dissoluzione, la quale contiene ancora un eccesso di bitartrato di potassa, vi si aggiunge carbonato di calce in polvere sottile, fino a compiuta neutralità. Formasi un sedimento di tartrato di calce, che si separa colla

(1) Il lavoro del signor Ludersdorff fu promosso dalla proposta di un premio fatta dalla Società d'incoraggiamento per l'industria in Prussia. — V. *Technologiste* 1852, p. 113 e 177.

filtrazione, e si ha un liquido limpido intensamente colorato in azzurro, contenente tartrato neutro di potassa e tartrato di rame. Si lava il sedimento, ed il liquido si aggiunge alla soluzione. Si arrestano le lavature a tal punto, che s'abbia una soluzione contenente non più di 7 % d'ossido di rame. Questo liquido neutro serve alla ramatura; basta infatti immergervi gli oggetti di zinco avvivati, perchè essi si colorino immediatamente per rame precipitato. Si fa durare l'immersione fino a che il rame si mostri col suo colore schietto, nel che l'operaio si guiderà molto colla pratica; d'altronde non nuoce l'abbondare alquanto e lasciare che la precipitazione si continui ancora per poco dopo che l'anzidetto colore si mostrò (1). A vece dell'immersione si può adoperare il medesimo liquido convertendolo in una molle poltiglia coll'aggiungervi alquanto carbonato di calce (*blanc d'Espagne*) e sabbia fina: con questo misto si fregheranno gli oggetti di zinco avvivati (il medesimo procedimento serve a coprire d'uno strato di rame il ferro). Ottenuta la ramatura col voluto colore, si termina l'operazione lavando gli oggetti e fregandoli con un cencio, ovvero strofinandoli con una spazzetta, e con polvere di sabbia fina o di argilla.

Per abbronzare lo zinco si scalda una parte di bicloruro di stagno, 12 parti di cremore di tartaro, e 24 parti d'acqua, a cui s'aggiunge creta quanto basta per neutralizzarlo. Questo miscuglio pastoso al momento della preparazione, si fa liquido col raffreddamento; esso servirebbe benissimo a stagnare lo zinco: se vi si aggiunge un bagno ramifero, in proporzioni convenienti, si otterranno abbronzature, fregandone gli oggetti col mezzo di una spazzetta.

La tinta del bronzo si può altresì conseguire aggiungendo al bagno, che serve per la ramatura, da 5 a 10 % di sale ammoniaco, quindi

(1) Il colore di rame si mostra più bello se gli oggetti di zinco siansi preventivamente coperti di una sottil velatura di stagno. Per la stagnatura dei medesimi si procede, secondo l'autore, nel modo seguente. Si scalda a +70° un miscuglio di cremore di tartaro purificato 2 parti, bicloruro di stagno 1 parte, e 4 a 5 parti di acqua. Se in questo liquido s'immergono gli oggetti di zinco, questi prendono, al termine di qualche minuto secondo, un aspetto bigio, che si converte in uno splendore bianco argentino, quando senza lavarli si freghino con un pannolino, o con una spazzetta, e con sabbia od argilla. Più prontamente si stagnano gli oggetti di zinco fregandoli, dopo l'avvivamento, con una pasta molle, fatta col liquido succennato e con sabbia fina.

creta e sabbia per farne una poltiglia, con cui si fregano gli oggetti. Parecchi miscugli danno allo zinco una tinta come di ottone. Così avviene quando si adoperi un miscuglio di 10 parti di soluzione satura di sale ammoniaco ed una parte di carbonato di rame, a cui si aggiungono creta e sabbia; con addizione di una più o meno notevole proporzione di bitartrato di potassa, si ottengono gradazioni diverse di colori d'ottone.

Si può pur anche ottenere la tinta dell'ottone immergendo gli oggetti di zinco entro il liquido seguente. Si scaldano quasi alla bollizione 24 parti d'acqua, con 1 parte di solfato di rame ed 1 parte di bitartrato di potassa purificato, quindi 24 parti di un liscivio di soda o di potassa caustica, segnante 28 gradi all'areometro di Beaumé. Lo zinco immerso in questo liquido prende il colore dell'ottone.

§ **1877**. — **Determinazione del rame e separazione dagli altri metalli.** — Parecchie sono le reazioni col mezzo delle quali si può determinare quantitativamente il rame.

Precipitazione del rame allo stato metallico. Lo zinco ed il ferro sono i metalli coi quali si precipita il rame dalle sue soluzioni saline. Il rame deve essere in soluzione allo stato di solfato o di cloruro con eccedenza sensibile d'acido solforico o cloridrico: una lastrella di zinco o di ferro vi s'introduce: giova che il liquido sia bollente, e tengasi in bollizione durante la precipitazione: così il rame si precipita rapidamente, e si evita il pericolo di un'aderenza notevole, che esso potrebbe contrarre colla massa metallica precipitante. Il rame grandemente diviso si stacca facilmente; la lastra si monda colla lavatura; il rame si raccoglie su di un filtro e si lava rapidamente con acqua bollente, poi si secca e si pesa. Può accadere che il rame si ossidi durante la lavatura: più esatta perciò riesce la determinazione, se raccolto il rame sul filtro e lavato, si porta il filtro secco in un crogiuolo di porcellana, e quivi si calcina con libero accesso dell'aria, e se è d'uopo, con addizione d'alquanto acido nitrico. Così il rame si converte compiutamente in ossido CuO, di cui 100 parti rappresentano 79,84 di rame metallico.

§ **1878**. — Quando abbiasi una soluzione di un sale di rame, la quale non contenga altri ossidi metallici precipitabili dalla potassa caustica, sarà opportunissimo il precipitarlo allo stato d'ossido col mezzo di questo reagente. La precipitazione vuol essere fatta in seno al liquido bollente. L'idrato d'ossido di rame, che si precipita assai

voluminoso, fioccoso, di color verde, perde, per la bollizione, l'acqua di idratazione e si fa granoso restringendosi a minor volume. Notiamo appositamente che l'ossido di rame è insolubile nella potassa caustica impiegata anche in grande eccedenza. Raccogliesi sopra d'un filtro e si lava accuratamente l'ossido, che poi dopo essiccazione si calcina in crogiuolo di porcellana, bruciandovi il filtro in contatto coll'aria. L'ossido così ottenuto, vuole essere raffreddato in un'atmosfera secca (sotto una campana, in cui siavi acido solforico; § 231), quindi pesato rapidamente, attesochè è corpo che molto avidamente attrae a sè l'umido atmosferico.

§ **1879**. — L'acido solfidrico è reagente che precipita per intero il rame dalle sue soluzioni, anche in presenza degli acidi i più gagliardi. Perciò col suo mezzo si può isolare il rame dalle sue soluzioni, e separarlo dai metalli, i quali non ne sono precipitati. Pertanto nella soluzione contenente rame si conduce a gorgogliare una corrente d'acido solfidrico, finchè quella ne sia compiutamente satura, il che si riconosce al conservarvisi permanente l'odore caratteristico dell'acido solfidrico. Il solfuro si raccoglie su d'un filtro e vi si lava con acqua che tenga sciolto acido solfidrico (1), poi si essica e si calcina in un crogiuolo di porcellana. L'ossido si ridiscioglie nell'acido cloridrico, e dalla sua soluzione si precipita l'ossido di rame colla potassa per determinarlo come fu detto precedentemente.

Il solfidrato d'ammoniaca precipita esso pure in solfuro il rame: un'eccedenza di reagente non ridiscioglie il precipitato.

§ **1880**. — La solubilità dell'ossido di rame nell'ammoniaca fornisce essa pure un mezzo di determinazione di questo metallo e di separazione dagli ossidi metallici, che non godono della medesima proprietà. Perciò se abbiasi il rame allo stato d'ossido, lo si discioglierà, ad esempio, nell'acido cloridrico, o nell'acido solforico, ecc., poi alla soluzione si aggiungerà un'eccedenza d'ammoniaca caustica: si avrà una soluzione più o meno intensamente colorata in azzurro, che conterrà in totalità il rame. Da questa si potrà ricavare l'ossido di rame, discacciandone l'eccesso d'ammoniaca a blando calore, quindi precipitando l'ossido di rame col mezzo della potassa come fu detto precedentemente (2).

(1) Ciò per impedir che il solfuro in contatto coll'aria si cangi in solfato (Vedi § 921).

(2) L'ammoniaca si adopera frequentemente nel modo indicato per separare

§ **1881.** — Le reazioni finqui accennate sono quelle alle quali più spesso si ha ricorso quando si vuole separare il rame dagli altri metalli. Così col mezzo dell'acido solfidrico si separa il rame dagli alcali, dalle terre, dagli ossidi di ferro, di manganese, di zinco (in presenza di acidi minerali), dal cobalto, dal niccolo, ecc. Per separare il rame dal piombo è d'uopo ossidarli ambidue con acido nitrico, e disciolti gli ossidi, aggiungere al liquido alquanto acido solforico, poi evaporare a secco per discacciare l'acido nitrico: si ha per residuo un misto di solfato di piombo e di solfato di rame, che facilmente si separano col mezzo dell'acqua, in cui il primo è insolubile.

Dal cadmio e dal bismuto si separa il rame col mezzo del carbonato d'ammoniaca: questo reagente discioglie il carbonato di rame, e non discioglie i carbonati degli altri due metalli.

Dallo stagno si separa il rame col mezzo dell'acido nitrico, il quale ossida ma non discioglie lo stagno, mentre ossida e discioglie in nitrato il rame.

§ **1882.** — **Saggio d'un minerale di rame.** — Esporremo qui brevemente i più usati procedimenti coi quali si eseguisce il saggio dei minerali di rame, tanto per via secca come per via umida.

§ **1883.** — 1° *Minerali non solforati, e non arseniferi, e non contenenti rame ed insieme ferro.* — Questi minerali, quando sieno di discreta ricchezza, non presentano difficoltà al saggio per via secca. Si tritura il minerale in polvere sottile, e se ne prende un peso determinato, che varia secondo la ricchezza, ma che nel maggior numero dei casi è di 25 grammi; poi si mesce con tre volte il suo peso di flusso nero. Il miscuglio s'introduce in un crogiuolo di terra refrattaria, di cui non venga riempiuta che mezza la capacità: sopra la carica poi si pone un piccolo strato di puro flusso nero. Il crogiuolo, aperto, è posto in un forno a vento, e quivi fortemente riscaldato, finchè la materia sia giunta a perfetta fusione e tranquilla, il che avviene dopo 15 o 20 minuti. Allora si copre il crogiuolo col suo coperchio, e si dà un colpo forte di fuoco per 10 o 15 minuti; spirati i quali s'afferra il crogiuolo con una tenaglia e si toglie dal fuoco. È d'uopo battere leggermente il fondo del crogiuolo tenuto vertical-

l'ossido di rame dal sesquiossido di ferro: la separazione riesce comodissima, ma non esattissima, giacchè una sensibile proporzione di rame rimane insieme al sesquiossido di ferro e non se ne toglie per lavature con liquido ammoniacale.

mente sopra un corpo alquanto duro, per far cadere al fondo le gocciole di rame ridotto che potrebbero per avventura esser rimaste disperse nella scoria. Tolto il crogiuolo dal fuoco, lo si lascia a raffreddamento, quindi lo si rompe e se ne estrae il bottone solidificato. Questo metodo dà risultamenti abbastanza prossimi al vero quando il minerale contiene da 10 a 15 $^0/_0$ di rame. Pei minerali poveri esso è soggetto ad errori pel facile passaggio di una notevole proporzione di rame nelle scorie, e per la perdita di grani anche rilevanti di rame ridotto, che rimangono in quelle meccanicamente trattenuti. Un altro inconveniente di questo metodo consiste in ciò, che per lo più il bottone metallico si rinviene ricoperto d'uno strato di solfuro, dipendente da una piccola quantità di solfuri metallici contenuti nel minerale. Perciò, quando questo fatto si presenti, riesce necessario ripetere il saggio, ed eseguirlo sopra minerale assoggettato a torrefazione.

§ **1884**. — 2° *Minerali costituiti da solfuri o solfati metallici.* — Il saggio di questi minerali si dirige a due fini: a determinare cioè la proporzione di metallina che essi possono fornire, ed a conoscere la quantità assoluta di rame metallico che essi contengono.

La prima operazione consiste nel fondere il minerale con un fondente che ne tolga la matrice. Un peso determinato di minerale si mesce con un peso eguale al suo di borato di soda, e si fonde con esso in un crogiuolo. Dopo fusione e raffreddamento si ottiene un bottone contenente i solfuri metallici costituenti una metallina. Questa, per la sua fragilità, difficilmente si separa dalle scorie e dalle pareti del crogiuolo. Ovvia a questo inconveniente l'usare crogiuoli brascati: ovvero, compiuta la fusione, il versarne il contenuto in uno stampo (cavità elittica praticata in una massa di ferro); operando così, il medesimo crogiuolo può servire parecchie volte. Ottenuto il bottone di solfuri, è d'uopo procedere al saggio del rame che vi si contiene. Per ciò il bottone stesso (metallina) si riduce a polvere sottile col triturarlo in un mortaio di ferro, quindi si pone in un crogiuolo di terra, che si colloca in mezzo a pezzi di coke acceso in un fornello, ed a cui si dà una posizione inclinata: il fuoco vuole essere moderatissimo, sicchè la materia non entri in fusione: frattanto questa si va smuovendo con una bacchetta di ferro, in guisa che tutte le sue particelle vengano a contatto coll'aria. Verso il termine della torrefazione, giova portare il crogiuolo al colore rosso vivo, poi al rosso bianco: così l'estricamento del solfo allo stato d'a-

cido solforoso, la scomposizione dei solfati formatisi nel primo periodo della torrefazione, e l'ossidazione compiuta del ferro e del rame si rendono più facili. Compiuta l'eliminazione del solfo, uopo è procedere alla riduzione. Perciò si mesce la materia contenuta nel crogiuolo con $^1/_4$ del suo peso di calce, con 10 a 12 $^0/_0$ di carbone vegetale sottilmente polverizzato, e con 1 $^1/_2$ il suo peso di soda greggia (ceneri di soda). La mistura fatta intima quanto è possibile, s'introduce e si comprime nel crogiuolo stesso in cui si fece la torrefazione, poi si copre con uno strato di 15 gr. incirca di borace secco. Il crogiuolo aperto, si scalda per $^1/_4$ d'ora al rosso scuro, poi, cessato il rigonfiamento della mistura, vi si appone il coperchio, e si scalda a rosso vivo, quasi al rosso bianco, per ancora $^1/_4$ d'ora: riduzione e fusione del rame sono la conseguenza di questa operazione, terminata la quale, si versa il contenuto del crogiuolo entro uno stampo, come già dicemmo poc'anzi. Se la torrefazione fu convenientemente condotta, il bottone riesce d'aspetto metallico e nitido: in caso contrario se ne osserva la superficie coperta di uno strato di metallina, indicante la presenza di una certa proporzione di solfuri non iscomposti. In tal caso è d'uopo ripetere il saggio, conducendo con maggior cura la calcinazione. Il bottone separato dalle scorie si pesa.

I solfati si tratteranno nella stessa maniera, cioè colla calcinazione, che li scompone compiutamente, quindi colla riduzione.

§ **1885**. — 3° *Minerali, che oltre ai solfuri di rame e di ferro, contengono altri solfuri, quali i solfuri di piombo, di zinco, ecc.* — Il saggio di questi vuol essere condotto come quello dei precedenti minerali: la calcinazione della metallina deve essere eseguita con riguardo, atteso la fusibilità dei solfuri. Durante la formazione della metallina, e la torrefazione di questa, si elimina una parte del solfo, ed una parte altresì dell'arsenico, se il minerale è arsenifero. La eliminazione dell'arsenico presenta tuttavia qualche difficoltà, attesochè gli arseniuri si scompongono solo in parte per l'abbrustolamento; si rende pertanto necessario mescere alla materia torrefatta alquanto carbone, e scaldare il miscuglio a rosso vivo; così una nuova porzione d'arsenico si discaccia: ripetendo più volte successivamente questa operazione, si giunge a togliere dalla metallina quasi tutto l'arsenico. Compiuta la torrefazione, si fa passo alla riduzione, che si eseguisce come fu detto in precedenza (§ 1883); col cui mezzo tuttavia non s'ottiene rame puro, ma sì una lega, la quale contiene in-

sieme al rame gli altri metalli che gli erano compagni, meno il ferro, e quelli che le torrefazioni poterono discacciarne. Per avere il peso del rame, si sottopone il bottone ad un affinamento, col quale i metalli più ossidabili si separano allo stato d'ossidi (1), rimanendo il rame a grado bastevole di purezza. Adoprasi per tal uopo un forno a coppella, che possa produrre una forte temperatura: una coppella di ceneri d'ossa, quale si adopera pei saggi d'argento (2), s'introduce nella muffola, e vi si scalda a colore rosso vivo, con sopravi il bottone di rame impuro, e si chiude l'apertura della muffola. Il bottone tosto si fonde, allora apresi la muffola, e si aggiunge alquanto piombo alla lega: cominciasi così il raffinamento, ossia l'ossidazione dei metalli stranieri, i quali coll'ossido di piombo e con alquanto rame altresì formano una scoria fusibile, la quale circonda la massa di rame che si purifica, e va assorbendosi dalla coppella: mostrasi il bottone di rame agitato da moto di rotazione, e coperto da una pellicola iridescente, la quale dura finchè si giunge al termine dell'operazione, al qual punto rapidamente il rame si solidifica e scompaiono i colori dell'iride. Togliesi tosto la coppella e ponsi a raffreddare. Giova introdurre il bottone distaccato dalla coppella, ed ancora caldo, entro acqua fredda: così lo strato sottile d'ossido, di cui esso è per lo più coperto, facilmente si distacca, quando si batta il bottone con alcuni colpi di martello. Giova allo stesso scopo il gettare sul bottone, tosto che si solidificò, una piccola quantità di borato di soda, che si fonde, e fa una scoria fragile, che poi facilmente si rompe col martello, e trascina con sè lo strato d'ossido.

Il peso del rame raffinato così ottenuto è sempre inferiore a quello che realmente esisteva nel minerale: perciò si consiglia di far correzioni ai risultamenti ottenuti, per renderli prossimi al vero. Se il minerale non è piombifero, si aggiunge al bottone $^1/_{10}$ del suo peso di piombo per l'affinamento, poi il peso del bottone di rame affinato si accresce di $^1/_{11}$ del peso dei metalli ossidabili, compreso quello del piombo aggiunto, e di $^1/_{10}$ del peso del borace che si aggiunse al termine dell'operazione. Egual calcolo dovrassi fare quando il minerale

(1) S'imita per ciò su piccola scala l'affinamento che si pratica nelle officine e che già descrivemmo al § 1840.

(2) Vedasi più sotto, nei paragrafi relativi all'argento, la fabbricazione delle coppelle.

sia piombifero, tenendo conto della proporzione del piombo esistente nel bottone.

Per evitare queste correzioni, sempre incerte, giova procedere nella seguente maniera.

Nel forno a muffola si pongono l'una accanto all'altra due coppelle eguali, ed in ciascuna (quando esse pervennero a sufficiente temperatura) si pongono 25 gr. incirca di piombo: questo si fa liquido, e ben tosto, per fusione dell'ossido, prende aspetto brillante. A questo punto nell'una delle coppelle si pongono 6 gr. di puro rame, e nell'altra un peso eguale della lega ramifera ottenuta dal saggio. Si conduce l'affinamento, come fu detto in precedenza: si ottengono due bottoni di rame, dei quali quello che si sarà ottenuto dal rame puro sarà più pesante che l'altro che si sarà ottenuto col rame impuro. La differenza darà la proporzione delle materie metalliche straniere contenute in quest'ultimo; col calcolo se ne dedurrà la proporzione contenuta nella presa su cui si eseguì il saggio (1).

§ **1886**. — Per via umida si può determinare in parecchi modi il rame contenuto in un minerale: ne accenneremo i principali.

§ **1887**. — Già dicemmo come si possa precipitare il rame col mezzo del ferro o dello zinco da una soluzione salina. Questo metodo può ottimamente servire allo scopo di determinare la ricchezza d'un minerale di rame, sempre che esso non contenga altri metalli che siano precipitabili dal ferro o dallo zinco.

§ **1888**. — Il sig. Rivot determina il rame per via umida nel modo seguente.

Il minerale è disciolto nell'acido cloridrico: se è necessario ricorrere all'acqua regia, fa d'uopo far reagire la dissoluzione ramifera a caldo con acido cloridrico per iscomporre quanto essa può ancora contenere d'acido nitrico. Nella soluzione ramifera, non troppo concentrata, separata dalle materie insolubili, e scaldata a $+70^\circ$ incirca, si fa passare una corrente di gas acido solforoso. Questo reagisce col sale di rame (a base di protossido CuO) e lo riduce ad un sale a base di sottossido Cu^2O. Allora, continuandosi la corrente dell'acido solforoso, si aggiunge al liquido alquanto di soluzione di solfocianuro di potassio (§ 412) quanto basta perchè tutto il rame sia precipitato

(1) Un metodo analogo al descritto si segue nelle officine di Harz. — V. *Technologiste* 1854, p. 401. Memoria del signor Kerl; e *Technologiste* 1856, p. 296.

allo stato di solfocianuro (Cu^2CyS^2). Si lava accuratamente il precipitato, poi, raccolto su d'un filtro, lo si secca, quindi lo si calcina entro un crogiuolo di porcellana con addizione di solfo, e tenendo chiuso il crogiuolo col suo coperchio. Il filtro deve bruciarsi separatamente; le ceneri aggiungonsi al solfocianuro a reagire col solfo; il prodotto è sottosolfuro di rame, la cui composizione è rappresentata dalla formola Cu^2S, e che contiene 80,48 % di rame.

§ **1889**. — Il signor Leplay propose di determinare il rame d'un minerale o d'una materia ramifera nel modo seguente. Si preparano parecchi vasi di vetro bianco di eguali dimensioni, nei quali si pongono soluzioni normali di rame ammoniacali, aventi lo stesso volume, e contenenti quantità varie di rame, ad esempio 1, 2, 3, ecc. %: questi vasi si conservano ben chiusi. Il colore delle soluzioni è tanto più intenso, quanto maggiore è la proporzione del rame che esse contengono. Ciò posto, se vogliasi determinare la ricchezza d'un minerale di rame, se ne prenderà 1 gr., si discioglierà entro acqua regia, poi, discacciato l'eccedente acido, si ripiglierà con acqua; al liquido filtrato, e contenente tutto il rame, si aggiungerà ammoniaca in eccesso, che ridisciolga interamente l'ossido di rame. La soluzione si pone entro un vaso identico per ogni riguardo a quelli nei quali si contengono le soluzioni normali, e vi si aggiunge, se è d'uopo, tanta acqua che basti a portarla al medesimo volume che quelle hanno. Allora non si ha più che a cercare quale delle soluzioni normali abbia tinta che sia identica a quella della soluzione così preparata; questa avrà identità di ricchezza con la soluzione che le sarà pari di tinta. Con alquanto esercizio si giunge a determinare con sufficiente esattezza per tal maniera la ricchezza d'un minerale, di una lega, ecc. Il signor Jaquelin ha modificato alquanto questo procedimento: egli si vale di una sola soluzione normale di rame ammoniacale di basso titolo e di volume determinato, contenuta in un tubo di vetro, che si conserva perfettamente chiuso perchè non si alteri: per determinare il rame di un minerale, egli ne prende 1 grammo, il discioglie mercè un acido, e prepara, come il signor Leplay, la soluzione ammoniacale, cui egli introduce in un tubo di vetro del medesimo diametro e della medesima tinta che quello che contiene la soluzione normale, e graduato in modo che le sue divisioni rappresentino multipli e submultipli del volume della soluzione suddetta: poi paragona la tinta della soluzione ottenuta con quella della solu-

zione normale, ed aggiungendo acqua alla prima l'affievolisce per modo che la sua tinta venga a pareggiare esattamente quella della seconda. Essendo il tubo in cui si opera graduato, la ricchezza del minerale sarà data immediatamente dalla ragione di volume che trovasi tra la soluzione normale e quella che contiene il rame del minerale che si esamina. Questo saggio venne ancora modificato dal sig. Hubert, il quale a tal uopo si vale dello strumento detto *colorimetro*, mercè cui facile riesce apprezzare l'intensità di due tinte di eguale natura, ma di forza diversa (1).

In cotesti saggi è da avvertirsi la circostanza della presenza assai frequente del niccolo e del cobalto nei minerali e nelle materie metalliche ramifere. Quando questo caso si presenti gioverà isolare il rame dai due accennati metalli, precipitandolo dalla soluzione acida con carbonato di calce; il precipitato di carbonato di rame si ridiscioglie in un acido, quindi si procede alla preparazione della soluzione ammoniacale. Oltrecciò è mestieri avvertire, che se il minerale contiene ferro, questo, precipitandosi allo stato di sesquiossido, trae seco sempre una sensibile proporzione di rame che anderebbe inavvertita: si ovvia a ciò, ridisciogliendo il sesquiossido di ferro nell'acido cloridrico, e precipitandolo una seconda volta con ammoniaca: il rame si discioglie così per intero; la soluzione ammoniacale così conseguita vuol essere riunita a quella che si era ottenuta per la prima precipitazione.

§ **1890**. — Ai saggi di rame per via umida dobbiamo pure riferire quelli che si eseguiscono col mezzo di liquidi titolati, e che diconsi *saggi a volume:* ne accenniamo qui alcuni che potranno all'uopo seguirsi, e che si commendano per la prontezza della loro esecuzione.

§ **1891**. — *Metodo del signor Pelouze.* — Per questo saggio torna necessario l'impiego d'una soluzione di solfuro di sodio: se una soluzione di questo reagente si aggiunge ad una soluzione d'un sale di rame ammoniacale, essa ne precipita tutto il rame in un composto costante, la cui composizione è indicata dalla formola $CuO,5CuS$ (ossisolfuro). La soluzione ramifera è intensamente colorata in azzurro: il reagente (solfuro di sodio), mentre ne precipita il rame, la scolora a poco a poco; è facile pertanto, solo osservando la tinta del liquido,

(1) *Technologiste* 1852, p. 401.

riconoscere ed afferrare quel punto a cui la precipitazione del rame è compiuta.

Ecco pertanto come si procede: si pesa 1 gr. di rame metallico puro, che si discioglie in un palloncino di vetro in 5 o 6 gr. d'acido nitrico; alla soluzione si aggiungono 40 o 30 cent. cub. d'ammoniaca liquida concentrata: il rame si discioglie per intero. Si prepara d'altra parte una soluzione di solfuro di sodio, la quale s'introduce in una bomboletta graduata, divisa in centimetri cubici ed in decimi di centimetro cubico. Con questo strumento si versa la soluzione di solfuro nel liquido ammoniacale: il rame si converte in ossisolfuro; il precipitato si va raccogliendo al fondo del pallone; il liquido va via via scolorandosi a misura che si aggiunge solfuro; finalmente si giunge al punto che la precipitazione è compiuta; il liquido è allora scolorato. Si tien conto del volume di soluzione di solfuro che fu necessario per giungere a tale risultato. Questo primo sperimento non serve che a dimostrare quanto della soluzione di solfuro si esiga per precipitare 1 gr. di rame. Si prende ora 1 gr. di minerale o di materia metallica ramifera, si discioglie entro acido nitrico od acqua regia, e si procede alla saturazione con eccedenza d'ammoniaca: ed a precipitare il rame con solfuro di sodio, adoperando della medesima soluzione che s'impiegò nell'esperimento precedente. Si osserva accuratamente quanto di soluzione si richiegga per tal uopo, leggendo sulla bomboletta il numero dei centimetri cubici e dei decimi che furono necessarii per la precipitazione compiuta. Coi dati così raccolti si ricava con una semplice proporzione l'indicazione della ricchezza del minerale esplorato. Supponiamo che per precipitare 1 gr. di rame puro in ossisolfuro si esigano 85 cent. cub. di soluzione; che poi a precipitare il rame del minerale saggiato siano stati sufficienti cent. cub. 30,5 della soluzione stessa, si farà la proporzione

$$\text{c. c. } 85 : 1 \text{ gr. Cu} :: \text{c. c. } 30{,}5 : x$$

$$\text{e si avrà } x = \frac{30{,}5}{85} = 0{,}358$$

numero che esprimerà, che su d'1 gr. di minerale si contengono gr. 0,358 di rame metallico.

Il liquido ammoniacale contenente il rame di 1 gr. di minerale non esige per lo più d'essere filtrato: le materie sospese, come silice, ossido di piombo, d'antimonio, ecc., non alterando punto il colore del liquido, permettono d'apprezzare il punto della compiuta

precipitazione del rame, che è segnato dallo scoloramento. La loro presenza non altera l'esattezza dell'indicazione che si deduce dall'esperimento, giacchè stagno, piombo, ferro, zinco, cadmio, antimonio, non reagiscono col solfuro di sodio, che quando tutto il rame fu precipitato: del che il sig. Pelouze si accertò con ripetuti sperimenti.

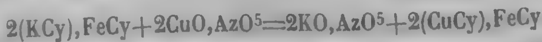
La presenza dell'ossido di stagno, che rimane lungo tempo sospeso nel liquido, reca qualche disturbo, perchè osta al pronto cadere del solfuro di rame, ed al farsi limpido il liquido di cui si deve scorgere il progressivo scoloramento: una piccola quantità di soluzione di nitrato di piombo ne agevola la precipitazione.

La filtrazione riesce opportuna allorchè la materia che si saggia contiene molto ferro, che precipitandosi allo stato di sesquiossido, trascina sempre con sè alquanto rame. In tal caso, filtrata la soluzione ammoniacale, si ridiscioglie il precipitato con acido nitrico, e si precipita nuovamente con ammoniaca: la soluzione così ottenuta si aggiunge alla precedente.

Il niccolo, il cobalto, l'argento, il mercurio, sono i metalli la cui presenza reca impedimento alla esecuzione del saggio succennato.

È poi cosa indispensabile che il ferro che accompagna il rame in moltissimi casi sia allo stato di sesquiossido: la presenza d'un sale di protossido di ferro rende erronei i risultamenti del saggio, atteso che il precipitato che si produce dal solfuro di sodio non è più ossisolfuro, ma sottosolfuro Cu^2S.

§ **1892**. — *Metodo del signor Galletti*. — Questo metodo si fonda sulla proprietà del ferrocianuro di potassio di precipitare il rame in ferrocianuro di rame insolubile negli acidi. Si fa una soluzione titolata di ferrocianuro di potassio di tale concentrazione che 100 cent. cub. di essa valgano a precipitare esattamente 1 gr. di rame. Il fare questa soluzione non presenta difficoltà. Se infatti si esprime la reazione tra il ferrocianuro di potassio e un sale di rame (ad esempio il nitrato) coll'equazione



$$2(KCy),FeCy+2CuO,AzO^5=2KO,AzO^5+2(CuCy),FeCy$$

si trova che a tal reazione si soddisfa prendendo per 100 grammi di rame gr. 333,69 di puro ferrocianuro di potassio, e che se sciolgansi gr. 33,369 di questo sale in tant'acqua che basti per avere 1 litro di soluzione, questa sarà al grado di concentrazione voluta, ed 1 cent. cub. di essa precipiterà esattamente gr. 0,010 di rame.

Il ferrocianuro di potassio del commercio ben cristallizzato può servire all'uopo; meglio è tuttavia ridiscioglierlo nell'acqua e purificarlo per cristallizzazione, quindi asciugare i cristalli prima di pesarne la quantità accennata. D'altronde si può verificare il titolo della soluzione sciogliendo un peso determinato di rame (ad esempio gr. 0,10) in acido nitrico, e cercando quanto di soluzione normale si richiegga per precipitarla interamente: se la soluzione ha il titolo voluto, si otterrà l'intento con 10 cent. cub. della medesima; se essa fosse debole o forte più del dovere, sarà facile il correggerla coll'addizione di ferrocianuro o d'acqua. Quando abbiasi un minerale da saggiare, se ne prenderà 1 gr. e si discioglierà in un matracciuolo con acqua regia (20 gr. incirca); la reazione si continuerà fino a dissoluzione compiuta; ciò fatto, si allungherà la soluzione (senza filtrazione) con 40 a 50 gr. d'acqua distillata, poi vi si aggiungerà un eccesso d'ammoniaca caustica. Il rame verrà tutto precipitato e ridisciolto: a favorire la dissoluzione del rame gioverà portare il palloncino al fuoco e scaldarvelo alla bollizione per 15 minuti incirca. Si filtra allora la soluzione ammoniacale; si lava la materia insolubile con acqua ammoniacale, e le acque di lavatura si uniscono alla soluzione, la quale si riceve in un fiasco di vetro bianco, munito di turacciolo. In questo si satura l'ammoniaca con acido nitrico, di cui si aggiunge tanto quanto basta per dare una sensibile acidità al liquido; egli è a questo punto che si procede alla precipitazione col mezzo del ferrocianuro di potassio, aggiungendolo a centimetri cubici ed osservando l'effetto. Le prime misure producono un precipitato che si raduna facilmente in fondo lasciando il liquido limpido; la precipitazione si rende facile coll'agitazione; verso il termine il liquido mostra, ad un nuovo centimetro cubico di soluzione, un intorbidamento, che poi cessa affatto di prodursi per nuovo reagente; è questo il segno di compiuta precipitazione. Un primo saggio non riesce che approssimativo; un secondo, che si fa su d'un'altra presa di minerale, si eseguisce più rapidamente versando sul principio la soluzione normale a 2 cent. cub. per volta, e procedendo cautamente verso il termine per non eccedere nella dose del reagente. Il numero dei centimetri cubici di soluzione impiegati dà immediatamente il contenuto di rame in 100 parti di minerale (1).

(1) V. *Atti della Regia Accademia delle Scienze di Torino*, serie 2ª, t. XVII.

Tutti i minerali di rame si possono in tal maniera saggiare con più che bastevole esattezza, ed in un tempo non maggiore di alcune ore (1).

§ **1893.** — **Indaco di rame.** — Nelle vicinanze del Vesuvio, il sig. Covelli scoperse una specie di solfuro di rame, a cui Beudant, in onore dello scopritore, diede il nome di *Covellite*. Essa si compone di 1 eq. di rame e d'1 eq. di solfo; identico perciò in composizione al solfuro che si ottiene precipitando il rame con acido solfidrico. Si distingue la covellite dagli altri solfuri di rame per una tinta azzurra scura od azzurra-verdastra, per la quale essa fu altresì chiamata *indaco di rame* (*indigo de cuivre* dei Francesi, *kupfer indigs* dei Tedeschi). Il sig. Walter (2) ha fatte ricerche sperimentali dirette ad imitare artificialmente questa specie mineralogica, ed a preparare in grande il solfuro azzurro di rame per uso delle arti: ecco qual procedimento egli consigli a tal uopo. Da una soluzione di un sale di rame (solfato ad esempio) perfettamente puro, si precipita l'ossido idratato mediante un liscivio caustico di potassa o di soda: il precipitato si lava e si secca a dovere ad alta temperatura, finchè siasi convertito in ossido nero. Si fa allora mescolanza di 1 parte di quest'ossido, 1 parte di fiori di solfo e $^1/_2$ parte di sale ammoniaco: il miscuglio si pone in una cassola di porcellana, e si scalda moderatamente sopra un fuoco lento di carboni, finchè il solfo s'infiammi; mentre questo arde, si va agitando il miscuglio, che di quando in quando si copre con un coperchio, poi togliesi la cassola dal fuoco, e nuovamente si scopre. A misura che il solfo ed il sale ammoniaco si dileguano, si aggiunge nuova proporzione di questi reagenti; si ricopre la cassola, si riporta sul fuoco, poi, dopo alcuni istanti, si toglie. Così continuando si giunge ad un punto in cui la polvere ha preso un colore azzurro: allora essa si toglie; si tritura con acqua che ne scioglie il sale ammoniaco aderente; poi si lava con una solu-

(1) Il rame bigio richiede torrefazione, che discacci il solfo e l'arsenico, poi dissoluzione nell'acqua regia, e precipitazione col mezzo dell'ammoniaca. La soluzione ammoniacale si satura con acido solforico, poi se ne precipita il rame con una lamina di zinco. Il rame raccolto su di un filtro si discioglie nuovamente e si sottopone al saggio che fu descritto.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, vol. XXXV, p. 105. — *Technologiste* 1847, p. 401.

zione di potassa o di soda caustica che ne prende il solfo che non si sublimò. Una lavatura con ammoniaca caustica ne toglie ancora quel rimanente ossido di rame che non si fosse cangiato in solfuro. Un'ultima lavatura purifica compiutamente il solfuro azzurro di rame, che ancora si sottopone alla levigazione per prepararlo ad uso delle arti.

La tinta della polvere così conseguita varia dall'azzurro d'indaco al nero: fregata con un corpo duro sopra un foglio di carta, vi lascia una traccia di *azzurro d'acciaio*. Essa può pertanto servire assai bene ai fabbricanti di carta stampata; triturata con vernice d'olio seccativo, esso dà un bell'azzurro violaceo (1).

(1) Gli Stati Sardi posseggono miniere di rame in parecchie regioni delle Alpi. Citiamo specialmente la miniera di calcopirite d'Olomont (Aosta), la quale anticamente coltivata, poi abbandonata per parecchi anni, venne nuovamente lavorata, e fornisce un'assai notevole quantità di rame. Meritano d'essere particolarmente menzionate le miniere di calcopirite di san Marcello e di Champ-du-Praz, in valle d'Aosta, le quali, come la precedente, coltivate in remoti tempi, poi abbandonate, vennero riconosciute ancora capaci di profittevole coltivazione, siccome il dimostrarono i risultamenti ottenuti dalla società detta l'*Esploratrice*, la quale coltiva eziandio la miniera di pirite ramosa di Praly, nella provincia di Pinerolo. Incontrasi la calcopirite mista con ossido di ferro magnetico nella regione di Traversella: povera di rame, ed incapace di lavorarsi per l'estrazione del ferro, si coltiva questa miniera pel rame, mercè l'impiego d'un ingegnoso apparecchio magneto-elettrico, col quale dal minerale polverizzato si esporta una notevole proporzione del ferro magnetico, così che il minerale rimanente acquista un tenore, che permette di utilmente lavorarlo come minerale di rame. Citiamo, tra le miniere di rame, quelle di Monte Loreto, Borgone e Reppia nella provincia di Chiavari, e quelle di Tertenia nella provincia di Lanusei (Sardegna), e quelle che in questi ultimi tempi si scopersero in valle di Susa e le altre che si rinvennero nelle regioni di Varallo, e Migiandone, compagne queste due ultime alla pirrotina, o pirite di ferro magnetico-niccolifera. Tutte le miniere accennate sono di calcopirite; spesso tuttavia s'incontrano nelle nostre montagne vene più o meno ricche di carbonati di rame (azzurrite-malachite). Non si rinvenne presso di noi (per quanto è a nostra notizia) il rame nativo. Il minerale di rame estratto dalle miniere nostre, in parte si lavora in paese in alcune fonderie (Valpelina-Donnaz), in parte si riduce a slicco, od anche a metallina e si smercia alle fabbriche estere.

Contansi negli Stati Sardi 16 stabilimenti di martellatura (*batteries*), nei quali il rame in verghe si conforma in abbozzi di caldaie, ecc. V. *Notice statistique sur l'industrie minérale des Etats Sardes*, del signor Despine. — V. *Catalogo della sesta Esposizione nazionale dei prodotti d'industria nell'anno* 1858.

ANTIMONIO.

§ **1894.** — Dell'antimonio e de' suoi composti dicemmo assai diffusamente ai §§ 958 e seguenti; accennando specialmente al solfuro d'antimonio come a minerale da cui si estrae l'antimonio metallico (§ 972).

I procedimenti metallurgici che si seguono per l'estrazione dell'antimonio metallico richieggono per lo più due operazioni: l'una la separazione del solfuro d'antimonio dalla matrice che l'accompagna, l'altra la scomposizione del solfuro e l'isolamento del metallo.

La prima operazione non è necessaria quando s'incontrano vene di solfuro d'antimonio massiccio, o misto a poca matrice.

§ **1895.** — **Separazione del solfuro d'antimonio dalla matrice.** — Questa operazione non presenta difficoltà; e ciò a motivo della notevole fusibilità del solfuro di antimonio, il quale per via d'una liquazione si separa dalla matrice che l'accompagna.

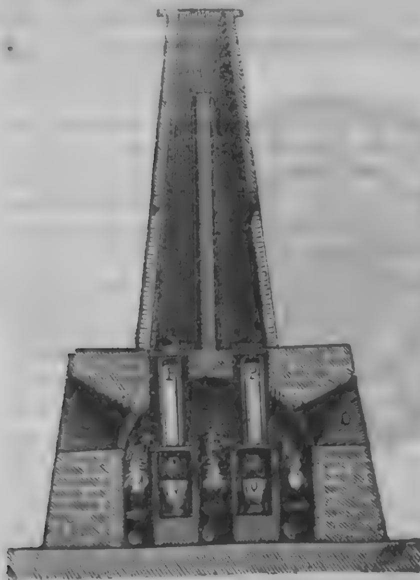


Fig. 573

L'apparecchio che a tal uopo si adopera in un'officina di Malbosc nel dipartimento dell'Ardèche, è rappresentato dalla fig. 573, nella quale scorgonsi in P P crogiuoli di terra refrattaria (essi sono in numero di quattro per ciascun forno) collocati verticalmente, nei quali si introduce il minerale; la loro bocca si chiude in C con un coperchio; il loro fondo è tra-

forato; l'apertura loro corrisponde ad un'apertura praticata nel sostegno orizzontale (*banquette*) su cui essi si appoggiano, e che sovrasta ad un vaso di terra o di ferro internamente intonacato di argilla QQ collocato in un compartimento DD, da cui il vaso stesso può estrarsi: G G sono le graticole sulle quali si brucia legno di pino; CC sono le canne di camino per le quali si eliminano i prodotti della combustione; O O' sono aperture laterali per le quali si possono eseguire manovre nell'interno del forno, introdurvi combustibile, ecc.: esse tengonsi chiuse con lastre di ferro. Il minerale è introdotto nei cilindri verticali, che chiudonsi coi coperchi, poi si scaldano: il solfuro d'antimonio ne cola nei recipienti sottoposti, che pieni di materia fusa si estraggono.

§ **1896**. — In Ungheria, d'onde è fornita al commercio gran parte dell'antimonio crudo o solfuro d'antimonio, usasi l'apparecchio che è rappresentato dalle figure 574 e 575.

Sopra di un piano circolare, intorno ad una graticola *d*, stanno collocati 11 grossi crogiuoli di terra muniti di coperchio, nei quali



Fig. 574

s'introduce il minerale contenente solfuro d'antimonio. Ciascun crogiuolo ha al suo fondo un foro comunicante per mezzo d'un canale *b* con un serbatoio *c*, in cui si raccoglie il solfuro fatto liquido.

La fusione del solfuro d'antimonio può pure eseguirsi entro un

forno a riverbero, siccome praticasi in Vandea (Francia). La fig. 576 mostra chiaramente la graticola *a*; *b* il muricciuolo che separa il fo-

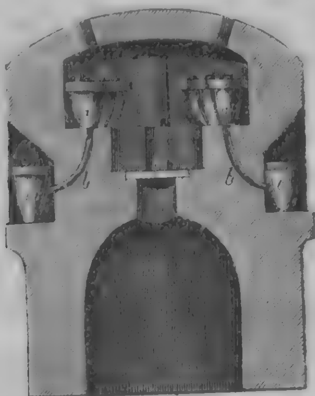


Fig. 575

colare dall'area del forno: il suolo del forno è concavo, ed è coperto internamente da uno strato di brasca *d*; ne risulta una cavità C, che



Fig. 576

si riempie di minerale di solfuro d'antimonio, cui scalda a conveniente temperatura il fuoco di legno minuto di cui si carica la graticola. Nel centro del suolo apresi un canale *e*, che uscendo dal forno viene ad aprirsi in un serbatoio *f*; il detto canale tiensi chiuso, durante la

liquazione, con un turacciolo d'argilla, poi si apre, talchè ne fluisce il solfuro liquefatto.

Il solfuro d'antimonio (antimonio crudo), solidificandosi, prende struttura cristallina, e si mostra in masse formate di piccoli prismi aghiformi paralleli.

§ **1897**. — **Riduzione dell'antimonio dal solfuro**. — Questa operazione fassi per lo più sottoponendo dapprima il solfuro d'antimonio ridotto in polvere ad una torrefazione in un forno a riverbero, il quale ha molta analogia con quello che si adopera per la preparazione della potassa greggia (fig. 279, § 1245): il fuoco vi si fa su due graticole laterali, la fiamma si aggira nell'area del forno, quindi viene ad uscire per la porta anteriore, per la quale s'introduce il solfuro. La temperatura a cui si fa la torrefazione vuol essere moderata affinchè non avvenga la fusione del solfuro; questo dev'essere lambito da un'atmosfera ossidante. Un camino vuol essere stabilito sopra la porta per cui escono i prodotti della combustione, affinchè gli operai non vengano a soffrir danno dalle emanazioni che provengono dal solfuro che si torrefà: questo per lo più fornisce notevoli proporzioni d'acido arsenioso. Gioverebbe meglio che i prodotti arsenicali si conducessero a condensarsi in camere opportunamente disposte. La superficie del solfuro si copre d'una crosta bianca, e fornisce alquanto ossido d'antimonio; è d'uopo evitare che troppo abbondante si formi questo prodotto: quando i vapori cominciano a manifestarsi, si smuove la massa del solfuro con un riavolo di ferro, affine di rinnovare i contatti suoi coll'aria. La carica è ordinariamente di 158 chilogr.; l'operazione dura 12 ore incirca. La torrefazione è terminata quando cessano di prodursi vapori: la temperatura non deve mai giungere al calore rosso. Il prodotto che si ottiene è un ossisolfuro d'antimonio, che ha una tinta bigia alquanto rossa: in generale 100 d'antimonio crudo danno 65 di prodotto torrefatto. L'ossisolfuro deve ora essere sottoposto a scomposizione mercè cui si estragga l'antimonio metallico. Perciò è d'uopo scomporre l'ossido ed il solfuro ad un tempo: al quale oggetto si mesce il solfuro torrefatto con polvere di carbone e si umetta con soluzione di carbonato di potassa o di soda. Il miscuglio s'introduce entro crogiuoli di terra, che si scaldano in un forno a galera, nel quale essi si dispongono in due ordini paralleli: la temperatura loro si porta al calore rosso; la

fusione si effettua rapidamente e senza sensibile rigonfiamento: si forma una scoria che contiene solfuro di potassio o di sodio combinato in doppio solfuro col solfuro d'antimonio: il commercio conosce queste scorie sotto il nome di *croco*; queste possono servire a preparare il kermes minerale (§ 975). La riduzione dell'antimonio dall'ossido è operata dal carbone: il solfuro è scomposto dall'alcali. Il metallo ridotto si raduna in fondo del crogiuolo; esso si cola entro stampi. Ordinariamente lo si purifica ancora col rifonderlo in mescolanza con alquanto del solfuro stesso torrefatto e delle scorie già ottenute nella precedente operazione: la nuova scoria che ora si forma è di un colore rosso vivo, e prende il nome di *rubino*. Si colano le scorie e l'antimonio entro vasi di ferro emisferici spalmati di grasso internamente: la scoria viene a galla, e, solidificandosi, si distacca facilmente dall'antimonio sottostante, la cui superficie si mostra intersecata da manifesti cristalli in forma di foglie di felce. Questo è il prodotto che prende il nome di *regolo d'antimonio*.

§ **1898**. — In alcune officine l'estrazione dell'antimonio dal solfuro si fa direttamente senza pregressa torrefazione.

Il procedimento consiste nel far reagire il solfuro d'antimonio con una materia alcalina (carbonato di soda) e con ferro metallico: la reazione ha per effetto la formazione di un doppio solfuro di sodio e d'antimonio, da cui il ferro precipita l'antimonio ridotto. Questo metodo dicesi pertanto *per precipitazione*. L'antimonio riesce impuro per una notevole quantità di ferro che vi si unisce.

Un analogo procedimento è suggerito da Berthier, il quale consiglia di fondere insieme una mescolanza di 100 parti di solfuro d'antimonio purificato, 60 parti di ossido di ferro delle battiture, da 45 a 50 parti di carbonato di soda, e 10 a 12 parti di polvere di carbone. Ottengonsi 70 parti incirca di antimonio metallico, il quale tuttavia conterrebbe una notevole quantità di ferro, e deve purificarsi ancora col fonderlo in mescolanza con ossido d'antimonio (1) a vece del carbonato di soda.

Le scorie, che dicemmo separarsi durante la prima riduzione del-

(1) Secondo Berzelius, basta a purificare l'antimonio, il fonderne 2 parti con 1 parte d'ossido d'antimonio. Muspratt consiglia di fondere alquanto più di 4 parti d'antimonio metallico con 1 parte di biossido di manganese, poi sottoporre il metallo ad una seconda fusione con 1/10 del suo peso di carbonato di potassa.

l'antimonio, trattate con acqua bollente forniscono un prodotto che prende il nome di *kermes minerale* e che usasi nella veterinaria.

§ **1899.** — L'antimonio del commercio contiene spesso arsenico (1). A purificarlo se ne fondono 16 parti con 1 parte di solfuro d'antimonio, e 2 parti di carbonato di soda deacquificato. La massa tiensi in fusione per un'ora. Dopo il raffreddamento si rifonde la massa metallica separata dalle scorie con 1 parte od 1 $^{1}/_{2}$ parti di carbonato di soda. Questa fusione si ripete ancora una volta. L'antimonio riesce assolutamente puro da arsenico, ferro, rame, metalli che spesso vi si trovano uniti.

Pei laboratorii, quando vogliasi antimonio purissimo, gioverà seguire il procedimento di Wöhler, che consiste nel mescere 1 parte d'antimonio con 1 $^{1}/_{4}$ parti di nitrato di potassa secco e $^{1}/_{2}$ parte di carbonato di potassa. Si fonde il miscuglio, poi raffreddato e ridotto a polvere si lava con acqua. L'arsenico combinato colla potassa (arseniato di potassa) si discioglie: resta un misto d'antimonito e d'antimoniato di potassa, che si mesce con $^{1}/_{2}$ del suo peso di cremore di tartaro, e si scalda in un crogiuolo: l'antimonio trovasi ridotto; esso contiene tuttavia potassio in combinazione, ed ha perciò mestieri d'essere lavato con acqua, con che il potassio si ossida e si elimina.

§ **1900.** — **Determinazione dell'antimonio: saggio d'un minerale antimonifero.** — La forma in cui per lo più si determina l'antimonio è il solfuro (Sb^2S^3); più raramente lo si precipita allo stato di antimonio metallico: talvolta si determina allo stato d'acido antimonioso (Sb^2O^3).

Allorquando si abbia una soluzione di un sale d'antimonio che non contenga altro metallo precipitabile dall'acido solfidrico, questo reagente s'impiega convenientemente a precipitar l'antimonio allo stato di solfuro (Sb^2S^3). La soluzione vuol essere resa acida con addizione d'alquanto acido tartarico, poi affievolita con acqua: se la precauzione accennata d'aggiungervi acido tartarico (od anche alquanto acido cloridrico) si trascurasse, l'acqua scomporrebbe il sale antimonico, e ne precipiterebbe insolubile una parte. Una corrente

(1) Si riconosce la presenza dell'arsenico nell'antimonio, prendendo un pezzetto di questo, e scaldandolo sul carbone alla fiamma del cannello: i vapori che ne emanano, se arseniferi, danno l'odore agliacco proprio dell'arsenico.

di gas acido solfidrico è condotta a gorgogliare entro la soluzione; quando questa è satura, la si scalda moderatamente per discacciarne l'eccesso d'acido solfidrico, poi si procede alla filtrazione. Il filtro dev'essere pesato dopo essiccazione a +100°; il precipitato si lava sul filtro, poi si secca a +100° finchè più non perda del suo peso, dal quale sottraendo quanto pesa il filtro vuoto, si deduce il peso del solfuro, che, se è puro, rappresenta in 100 parti 72,89 d'antimonio metallico. Può accadere che insieme al solfuro d'antimonio si precipiti puranche alquanto solfo per iscomposizione dell'acido solfidrico; in tal caso la determinazione riuscirebbe falsa, e si avrebbe un errore in più; si riconosce non essersi incorso in questo inconveniente quando il solfuro si ridiscioglie nell'acido cloridrico puro, senza lasciare sensibile residuo di solfo isolato.

Quando non si avesse certezza di aver precipitato l'antimonio allo stato di solfuro (Sb^2S^3), ma vi fosse luogo a credere (dopo il trattamento con acido cloridrico) che il solfuro fosse di grado superiore, o misto di parecchi solfuri, od unito meccanicamente con solfo, si potrebbe tuttavia determinare esattamente l'antimonio per differenza. Dopo aver pesato esattamente il filtro col precipitato, si distacca questo con grande accuratezza, e si fa cadere in un pallone di vetro; si ripesa il filtro con quanto gli rimase aderente di precipitato, e si ha così il peso della quantità di precipitato su cui si opera. Quanto cadde nel pallone si fa reagire con precauzione con acido nitrico puro e molto concentrato; l'ossidazione procede assai viva; si favorisce la ossidazione del solfo, e si ridiscioglie l'antimonio coll'addizione d'alquanto acido cloridrico: è mestieri evitare la produzione d'acido solfidrico, al che provvede la concentrazione dell'acido nitrico e l'addizione susseguente dell'acido cloridrico. Terminata la reazione si affievolisce il liquido con alquant'acqua, e se ne precipita l'acido solforico con un sale di barita. Il peso del solfato di barita dà per calcolo il peso del solfo contenuto nella quantità di solfuro su cui si operò, e da questo si sale per calcolo altresì alla quantità di solfo che si conteneva nel peso totale del solfuro raccolto sul filtro; dal qual peso deducendo il peso del solfo, si ha la proporzione dell'antimonio.

L'antimonio si determina allo stato d'ossido Sb^2O^3 quando lo si ossida con acido nitrico, vuoi solo, vuoi accompagnato da altri metalli ossidabili essi pure, ma che formano poi nitrati solubili. L'os-

sido d'antimonio (ordinariamente antimoniato d'ossido d'antimonio) si raccoglie su d'un filtro pesato, poi lavato si secca e si pesa col filtro; una parte del precipitato si calcina in crogiuolo di platino finchè cessi di perdere del suo peso; col calcolo si riporta la perdita sulla totalità dell'ossido pesato col filtro: si ha così il peso dell'ossido d'antimonio; 100 di questo rappresentano 84,32 d'antimonio metallico.

In egual modo si determina l'antimonio quando si trovi allo stato di sale solubile; la soluzione di questo si evapora a secco lentamente con addizione d'acido nitrico, da cui l'antimonio si converte in ossido d'antimonio insolubile.

Si precipita talvolta l'antimonio, col mezzo dello stagno, allo stato metallico. Una lastra di stagno immersa in soluzione di cloruro di antimonio acido per eccesso d'acido cloridrico, precipita, specialmente col soccorso di modico riscaldamento, l'antimonio sotto forma di polvere metallica, la quale si può raccogliere accuratamente lavando la lastra di stagno con acido cloridrico: la polvere d'antimonio lavata e seccata col filtro, si pesa con esso; si deduce dal peso ottenuto quello del filtro determinato precedentemente.

Dalle cose dette si comprende come l'antimonio possa separarsi dagli altri metalli coi quali può trovarsi compagno. L'acido solfidrico il potrà separare da tutti quelli che non sono precipitabili da questo reagente: l'acido nitrico che il converte in ossido insolubile, servirà a separarlo dai metalli che si disciolgono nell'acido stesso. Dai metalli, i quali sono precipitati dall'acido solfidrico, rame, cadmio, piombo, bismuto, lo si separerà mercè la proprietà di cui gode il suo solfuro di ridisciogliersi nel solfidrato d'ammoniaca impiegato in eccedenza. Perciò, ottenuta una dissoluzione dei metalli o dei loro ossidi nell'acido cloridrico, la si saturerà con ammoniaca, poi nella soluzione si verserà un eccesso di solfidrato d'ammoniaca, il quale ridisciolglierà il solfuro d'antimonio senza aggredire gli altri solfuri (1). La filtrazione separa il liquido limpido, a cui si aggiunge acido cloridrico debole che ne precipita il solfuro di antimonio, con eccedenza di solfo; in questo precipitato si determinerà la

(1) Se la soluzione contenesse un sale di rame, gioverà meglio impiegare una soluzione di solfuro di potassio; giacchè il solfuro di rame è sensibilmente solubile nel solfidrato d'ammoniaca.

proporzione di antimonio seguendo il procedimento che abbiamo indicato.

La separazione dell'antimonio dallo stagno si fa convenientemente nel modo seguente: i due metalli od i loro ossidi sono disciolti nell'acqua regia, contenente un eccesso di acido cloridrico; nella dissoluzione, sufficientemente affievolita con acqua, s'immerge una spranghetta di puro stagno; il liquido si pone in luogo moderatamente caldo, e vi si lascia per qualche tempo: l'antimonio si trova così precipitato per intero sotto forma di polviscolo metallico, che si raccoglie e si pesa.

§ **1901**. — Quanto al saggio d'un minerale di solfuro d'antimonio, i procedimenti che per esso si seguono sono una ripetizione dei procedimenti metallurgici che abbiamo descritti nei paragrafi precedenti. Infatti essi si eseguiscono, o torrefacendo il minerale, e riducendo quindi l'antimonio col mezzo del flusso nero, ovvero estraendo l'antimonio direttamente dal solfuro colla precipitazione mediante il ferro.

Per eseguire il saggio secondo il primo dei due metodi accennati è d'uopo sottoporre il minerale a torrefazione, la quale ossidi il solfo e lo discacci in acido solforoso, operazione la quale vuol essere condotta con molto riguardo perchè si eviti la fusione, e non si perda antimonio convertito in vapore. Il residuo si fonde con 3 volte il suo peso di flusso nero; ottiensi così un bottone d'antimonio metallico. Pel secondo metodo puossi fondere il solfuro d'antimonio con sola limatura di ferro, dal che emergono solfuro di ferro ed antimonio ridotto: affinchè questo facilmente si separi da quello, riesce necessario tenere il miscuglio per lungo tempo in fusione; il che tuttavia ha l'inconveniente che una parte notevole dell'antimonio si perde per volatilizzamento. Per 100 di solfuro d'antimonio si adoprano 42 di limatura di ferro. La riduzione riesce più facile quando si faccia un miscuglio di 100 di solfuro d'antimonio, 42 di ferro, 45 di carbonato di soda, e 5 di carbone polverizzato. Operando con precauzione si ottengono da 65 a 87 d'antimonio ridotto. A vece del ferro metallico possono adoperarsi le battiture; il miscuglio si fa allora con 100 di solfuro, 40 di battiture, 100 di carbonato di soda e 15 di carbone.

Mitchel consiglia di fondere 1 parte di solfuro d'antimonio con 4 parti di cianuro di potassio; la fusione richiede blandissimo riscaldamento, il che conferisce all'esattezza del risultamento.

Comunque si eseguisca il saggio docimastico per via secca, esso è sempre più o meno lontano dal vero, e solo può tenersi come buono per gli usi tecnici (1).

§ **1902**. — Come preparati utili alle arti debbonsi qui rammentare il solfuro ranciato ed il solfuro rosso d'antimonio. Quest'ultimo prese il nome di *cinabro d'antimonio (vermillon d'antimoine)*.

Il solfuro ranciato si prepara, secondo i signori Léclaire e Barruel, disciogliendo solfuro d'antimonio naturale nell'acido cloridrico del commercio a 20 gradi dell'areometro. Svolgesi acido solfidrico: l'antimonio si discioglie allo stato di cloruro; la soluzione si decanta limpida, quindi si allunga con acqua, finchè si scorga formarsi un precipitato leggero d'ossicloruro. A tal punto lo si pone entro un apparecchio di Woolf, formato da una serie di grandi bottiglie a due colli, comunicanti col mezzo di tubi di vetro di grande diametro, mercè i quali si conduce a gorgogliare nella soluzione una corrente d'acido solfidrico. Questo si produce in apparecchio conveniente dalla reazione stessa sovraccennata che serve a produrre una nuova soluzione di cloruro d'antimonio. Si cessa la corrente quando la soluzione è giunta a saturazione. Il solfuro si lava ripetute volte con acqua, quindi si raccoglie su d'una tela, e si fa seccare a temperatura che non oltrepassi i +40° o +50°. Il solfuro d'antimonio così preparato è di colore giallo-ranciato, e viene considerato dagli autori citati siccome inalterabile dalla luce, dall'acqua, dall'acido solfidrico. Quanto alla gradazione di colore di questo prodotto, osservano gli autori ottenersi la tinta rossa-ranciata quando la soluzione di cloruro d'antimonio segna gr. 15 all'areometro; essa può variare d'intensità secondo che la densità del liquido è maggiore o minore dell'accennata (2).

§ **1903**. — Il *cinabro d'antimonio* o *solfuro rosso* si prepara facendo reagire con una soluzione di cloruro d'antimonio una soluzione d'i-

(1) Negli Stati Sardi non mancano minerali di solfuro d'antimonio, tuttochè essi non occorrano frequenti. Citiamo specialmente quello di Villasaltu nella provincia d'Isili, nella Sardegna. Abbiamo avuto parecchie volte da esaminare minerali antimoniferi, provenienti dalla valle d'Aosta, tra i quali uno, la cui provenienza non ci fu svelata, e che era costituito da solfuro d'antimonio quasi puro. Per quanto è a nostra conoscenza non v'ha officina metallurgica in cui si operi la purificazione del solfuro e la riduzione dell'antimonio ad uso delle arti.

(2) *Technologiste* 1855, pag. 357.

posolfito di soda. Fuchs, Rose, Plessy, C. Köchlin, Böttger studiarono questo composto.

Il sig. Plessy servesi d'una soluzione d'iposolfito di soda segnante gr. 25 all'areometro di Beaumé. La soluzione di cloruro d'antimonio ottenuta col disciogliere solfuro d'antimonio nell'acido cloridrico deve essa pure segnare 25 gradi al medesimo areometro. In una grande cassola di grès si versano 4 litri di soluzione di cloruro, a cui si aggiungono 6 litri d'acqua. Poi vi s'infondono 10 litri di soluzione di iposolfito. Il precipitato che l'acqua avea prodotto nella soluzione d'antimonio si ridiscioglie prontamente nell'iposolfito. La cassola si porta allora sopra un bagno-maria, su cui essa si scalda gradatamente: allorchè la temperatura del liquido giunge a +30° comincia ad osservarvisi un intorbidamento, e la formazione d'un precipitato ranciato, che a +55° diventa rosso: si toglie allora la cassola dal fuoco, e si lascia continuare la reazione, mercè cui l'antimonio rapidamente si precipita. Si decanta il liquido: il precipitato si lava dapprima con acqua, a cui si aggiunse $^1/_{15}$ d'acido cloridrico, poi le lavature si continuano con acqua comune, e finalmente il solfuro si getta sopra una tela a seccare. Umido, questo prodotto ha un colore rosso brillante, che si fa alquanto meno vivo per l'essiccamento. Secondo le analisi del sig. Plessy questo solfuro avrebbe la composizione indicata dalla formola Sb^2S^3, e perciò sarebbe identico col solfuro nero (1). Il sig. Böttger trova doversi nella lavatura del solfuro d'antimonio adoprare acido acetico in luogo dell'acido cloridrico usato da Plessy: quello non altera il solfuro, su cui non è inerte l'acido cloridrico tuttochè diluito con acqua (2). Il signor Böttger adopera 1 parte di soluzione di cloruro d'antimonio della densità 1,35, e vi aggiunge una soluzione di 1 $^1/_2$ parti d'iposolfito di soda e 3 parti d'acqua; poi egli scalda lentamente, raccoglie il precipitato sopra un filtro, lascia gocciolare la soluzione, e lava il precipitato con acqua ed acido acetico, quindi con acqua pura.

§ **1904**. — Dobbiamo finalmente rammentare le modificazioni apportate a questa preparazione dal sig. E. Kopp (3). Discioglie egli

(1) *Technologiste* 1856, pag. 5.

(2) *Répertoire de chimie pure et appliquée* 1858, fasc. I, pag. 20; e fasc. III, pag. 104.

(3) *Répertoire de chimie pure et appliqué*, fasc. VIII, maggio 1859, pag. 256.

nell'acido cloridrico il solfuro d'antimonio stato sottoposto a torrefazione, e convertito in quel prodotto che dicesi *vetro d'antimonio* (§ 975). La torrefazione del solfuro produce acido solforoso che si conduce a reagire con una soluzione di solfuro di calcio, la quale si converte in soluzione d'iposolfito di calce. Egli è in questa soluzione che si versa la soluzione di cloruro d'antimonio; questa vuol essere versata a poco a poco, fintantochè si scorga che il precipitato d'ossicloruro che al primo reagire si forma, cessa di ridisciogliersi. Allora hassi una soluzione incolora e limpida, che scaldata gradatamente a $+50°$ o $+60°$ s'intorbida, s'ingiallisce, e dà un precipitato che si tinge in giallo, poi in ranciato, poi in rosso ranciato, poi in rosso schietto. Si arresta allora il riscaldamento; se si continuasse l'applicazione del calore, il precipitato volgerebbe al rosso-scuro, poi al bruno, e finalmente al bruno nero. Copresi il recipiente, da cui emana un forte odore d'acido solforoso: dopo sedimentazione del solfuro, si decanta il liquido che contiene acido solforoso, e che serve alla preparazione di nuovo iposolfito di calce, purchè vi si aggiunga soluzione di solfuro di calcio, finchè apparisca un precipitato nero di solfuro di ferro (proveniente dal ferro che accompagna l'antimonio nel solfuro). Il liquido è allora disposto a servire a nuova preparazione, così si continua ad impiegare lo stesso liquido finchè esso riesca troppo carico di cloruro di calcio.

Il solfuro rosso è lavato più volte con molt'acqua, poi seccato a blando calore. È materia colorante che non si altera nè per l'aria, nè per la luce, nè per l'acido solfidrico: esso resiste all'azione degli acidi deboli, ma si discioglie negli acidi concentrati, e specialmente negli alcali. Può mescersi alla cerusa, e non l'altera; può usarsi diluito con gomma od amido, ma riesce più brillante se unito a vernici oleose: il suo uso pertanto sarà specialmente nella pittura ad olio, e nella ornamentazione degli appartamenti, nelle quali applicazioni potrà spesso sostituirsi al cinabro, ed al cromato rosso di piombo.

Arsenico.

§ **1905**. — Al § 989 e seguenti già tenemmo discorso dell'arsenico e delle sue proprietà, e dei composti varii di questo metallo, dei quali l'arte chimica si avvantaggia. La preparazione o l'estrazione dell'arsenico dai suoi minerali, e la fabbricazione dell'acido arsenioso e dei solfuri d'arsenico, sono argomenti sui quali dovremo trattenerci al presente.

§ **1906**. — Dai minerali nei quali s'incontra l'arsenico nativo, o che lo contengono allo stato d'arseniuro scomponibile pel calore, si ottiene l'arsenico con un procedimento di semplice sublimazione. Servono a tal uopo storte di terra che si dispongono in due ordini in un forno a galera ed al cui collo si uniscono apparecchi condensatori. Il minerale da cui più sovente si estrae l'arsenico metallico è il solfo arseniuro di ferro, detto *mispickel* (§ 1022), il quale, come dicemmo, sottoposto a riscaldamento in vaso chiuso, fornisce alquanto solfuro d'arsenico, quindi arsenico metallico. Ad impedire la formazione del solfuro d'arsenico suolsi aggiungere al minerale ferro in frantumi, od introdurre nel collo degli apparecchi sublimatori un pezzo di lamiera di ferro che s'impadronisca del solfo, che coll'arsenico si sublima. Il prodotto che si ottiene è un'incrostazione cristallina, nera o bigia, che prende il nome di *pietra per le mosche* (*fliegenstein* dei Tedeschi, *pierre à mouches* dei Francesi) od anche (assai impropriamente) *di cobalto*, che è una mescolanza d'arsenico metallico e d'acido arsenioso in proporzioni variabili. Usasi estrarre da questo prodotto arsenico metallico, meno imbrattato d'acido arsenioso, mescolandolo con alquanto carbone, e scaldandolo in apparecchio sublimatore. Del rimanente l'arsenico metallico ha poche applicazioni nelle arti, e la sua produzione è assai limitata.

§ **1907**. — Prodotto più importante dell'arte metallurgica è l'acido arsenioso, il quale tuttavia in poche località si fabbrica a disegno, ed è per lo più un prodotto secondario della torrefazione degli arseniuri od arsenisolfuri. Così, ad esempio, svolgesi acido arsenioso allorquando si calcina in contatto dell'aria l'arseniuro di cobalto (§ 1023) o l'arseniuro di niccolo (§ 1024). Allorquando un solfoarseniuro si sottopone ad un abbrustolamento in contatto coll'aria, se ne brucia il solfo in acido solforoso, e l'arsenico si converte

in acido arsenioso. Descriveremo qui il procedimento che si segue nelle officine d'Altenberg e di Reichenstein nella Silesia, nelle quali si lavorano le piriti arsenicali (*mispickel*) per ricavarne come prodotto industriale l'acido arsenioso. Le disposizioni che stiam per descrivere potranno servire per analogo trattamento, ad esempio, degli arseniuri di cobalto e di niccolo, e pei solfoarseniuri di questi metalli.

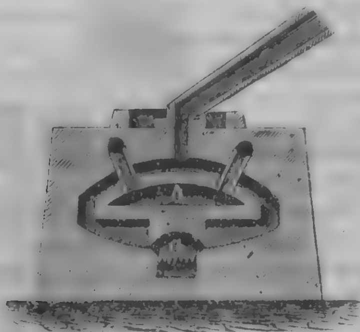


Fig. 577

Le figure 577, 578 e 579 mostrano i particolari d'un forno a muffola per la torrefazione della pirite arsenicale, e le annesse camere di condensazione, nelle quali si raccoglie l'acido arsenioso: AA è la muffola o semicilindro di terra refrattaria, chiuso verso l'estremo che riguarda l'apparecchio condensatore, aperto verso *b* che è una porta per la quale si introduce il minerale. Questo è frantumato, sceverato a mano dalla maggior parte della matrice, poi pesto e lavato in slicco. Sta sotto il piano della muffola il focolare di cui scorgesi la graticola in G, sulla quale bruciasi carbone di legno. La muffola è sostenuta da archi *ccc*, tra i quali restano spazii vuoti, pei quali l'aria bruciata passando, scalda non solo il fondo della muffola, ma il vôlto altresì, poi si disperde entrando nel camino *ee*. Il vôlto della muffola comunica con parecchi canali *ff*, i quali poi passando per *gh*

si aprono per una sola bocca in una prima camera di condensazione B: questa è il principio d'una lunga serie di camere comunicanti le

Fig. 578



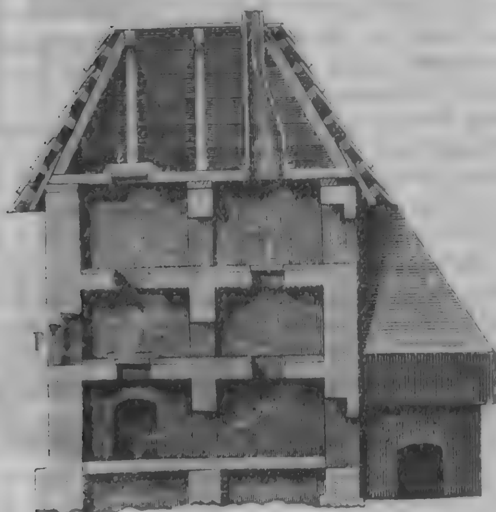


Fig. 579

une colle altre, le quali si scorgono chiaramente rappresentate nella figura 579. La camera B comunica per la porta *i* colla camera K,

dalla quale si passa successivamente nelle camere *m n o p q r*; questa ultima si termina nel camino S, che si apre sopra il tetto dell'edifizio. Le saette che sono segnate nella figura 579 indicano abbastanza che l'aria mercè cui si effettuò la torrefazione nella muffola, e che si trova carica d'acido solforoso e d'acido arsenioso, percorre successivamente le varie camere seguendo una via tortuosa, nella quale essa ha tempo a deporre l'acido arsenioso. Lo strato di minerale che si colloca sul suolo della muffola non è che di alcuni centimetri; la temperatura vuol essere gradatamente elevata finchè giunga al calore rosso, che si continua per 12 ore incirca: la porta *b* deve rimanere aperta affinchè l'aria liberamente affluisca: si facilita l'ossidazione dell'arsenico e del solfo collo smuovere continuo del minerale in guisa che tutte le particelle di questo vengano lambite dall'ossigeno atmosferico. La quantità di combustibile che si richiede per la compiuta torrefazione non è molto considerevole: per 10 quintali di minerale (514 chil.) si consumano 2 ettolitri e $^1/_2$ di carbone (1). La ragione di ciò sta nella produzione di calore che ha luogo spontanea per la combustione del solfo, dell'arsenico, e del ferro stesso che si converte in ossido. L'acido arsenioso il più puro si depone nelle prime camere dell'apparecchio condensatore; quello che rinviensi nelle camere superiori è misto con alquanto solfo. Al termine di ciascuna operazione rimuovonsi gli otturatori *t t*, e per le aperture che così rimangono libere, si fa cadere l'acido arsenioso nelle camere inferiori: esso è in forma di polvere cristallina (arsenico in farina: *giftmehl* dei Tedeschi). Allo spirare di un periodo di due mesi togliesi il prodotto, il cui peso ascende a 25 tonnellate incirca. Queste manipolazioni si eseguiscono per le porte PP, le quali durante la torrefazione si tengono accuratamente chiuse. Questo lavoro non sarebbe esente da pericolo di gravi danni, se gli operai non avessero la precauzione di coprirsi d'una lunga veste di pelle e d'un cappuccio chiuso, e di proteggere il viso con una maschera munita di due occhi di vetro, ed il naso e la bocca con pezzuole di tela bagnate d'acqua, le quali, come filtri, arrestano le particelle d'acido arsenioso che coll'aria verrebbero a penetrare nei loro organi respiratorii. Ciò malgrado la salute loro non si mantiene che precariamente, e si trovò

(1) MUSPRATT, op. cit. — Secondo Barruel, per 300 a 400 chil. di minerale si consuma alquanto meno di 1 ettolitro di litantrace.

necessario introdurre nei loro alimenti una notevole proporzione di materie grasse, far loro inghiottire due volte al giorno alquanto olio d'olivo, ed impor loro l'astinenza da ogni bevanda alcoolica.

§ **1908**. — L'acido arsenioso, che si raccoglie nelle operazioni descritte, vuol essere ancora purificato con una operazione di sublimazione, la quale nell'officina di Reichenstein si eseguisce come segue. La figura 580 mostra in A la facciata, ed in B lo spaccato del

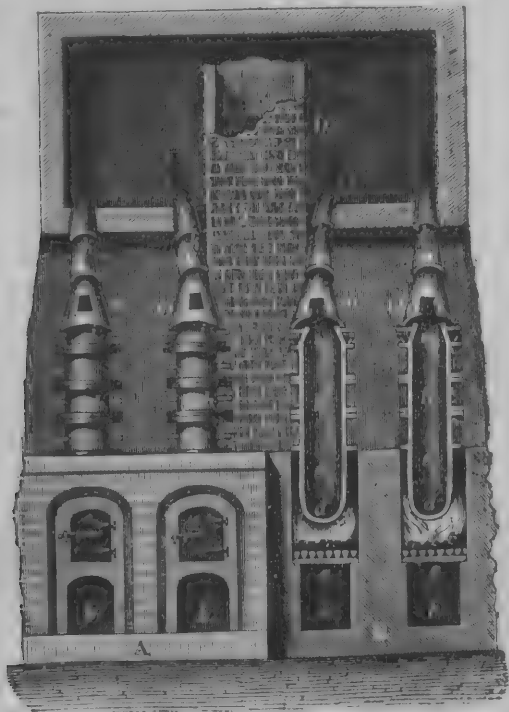


Fig. 580

forno che serve a tal uopo: *aa* sono le graticole; *bb* i cenerai; per questi passa l'aria ad alimentare la combustione sulle graticole: la fiamma involge la parte inferiore degli apparecchi di sublimazione.

poi si disperde passando per canali a ciò destinati nel camino *g*; *de* sono le caldaie o pentole di ferraccio, od anche di porcellana, nelle quali s'introduce l'acido arsenioso da sublimarsi: all'orlo di esse si adattano i cilindri addizionali *hh* di ferro, nei quali si fa la condensazione; essi perciò stanno fuori del corpo del forno; alla loro parte superiore si annette una specie di cupola conica *i i*, su cui si capovolgono i tubi conici *kk* che vanno ad immettersi nella camera L, passando per aperture praticate nella parete anteriore della medesima; le aperture *mm* servono ad introdurre nei tubi addizionali menzionati un filo di ferro, con cui la loro luce si sgombri, quando l'acido arsenioso condensatovi ne minacciasse l'ostruzione. Ciascun apparecchio sublimatore riceve da 170 a 180 chil. di acido arsenioso: le commessure dei cilindri *hh* si lutano con un misto d'argilla, peli, e sangue. Il combustibile che si adopera è il litantrace: il calore dev'essere applicato dolcemente per mezz'ora, poi gradatamente accresciuto. L'acido arsenioso in parte si sublima in forma di polvere, in parte si concreta sulla superficie interna dei tubi *hh*, formandovi una crosta cristallina; ma il riscaldamento notevole a cui quindi soggiace durante gli ultimi periodi dell'operazione lo porta a convertirsi in una massa amorfa vetrosa. Al termine di 12 ore si sospende il fuoco, e si lascia che il forno si raffreddi: poi scomposto l'apparecchio si distacca dai cilindri la crosta d'acido arsenioso: 100 d'acido arsenioso greggio danno da 75 a 88 d'acido vetroso. Nella parte superiore dell'apparecchio, e nella camera L, si rinviene per lo più acido arsenioso in farina, che si toglie, e si assoggetta a nuova sublimazione.

Nel fondo dei vasi *de* rinviensi un residuo vetroso quasi nero, contenente ancora acido arsenioso; questo si estrae, e misto ad $^1/_{10}$ del suo peso di carbone, si sottopone alla sublimazione, con che se ne estrae arsenico metallico.

§ **1909**. — **Bisolfuro d'arsenico** o **realgar.** — Dicemmo trovarsi questo composto nel novero dei prodotti vulcanici (§ 1013). Puossi esso preparare artificialmente; per ciò si fa un miscuglio di pirite arsenicale, acido arsenioso e solfo, e si sottopone a distillazione entro storte, al cui collo si unisce e si luta un condensatore. La materia di cui si formano le storte è un misto d'argilla, limatura di ferro e quarzo. D'argilla si formano i condensatori, nelle cui pareti si praticano piccole aperture per l'estricamento dei gas che si svolgono

durante la sublimazione: debbesi infatti per la reazione dell'acido arsenioso sul solfo generarsi acido solforoso. Quando le accennate aperture si otturano dalla materia sublimata, fa d'uopo sgombrarle con un filo di ferro per evitare le esplosioni. La figura 581 mostra

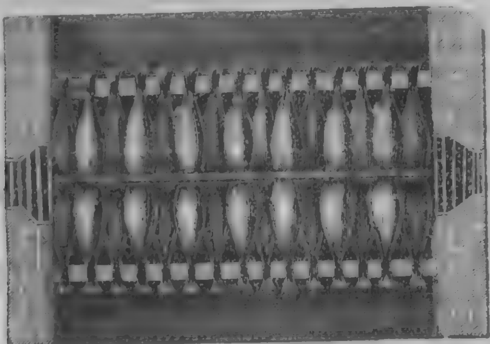


Fig. 581

la disposizione di due ordini di storte in un forno a galera; la graticola scorre per tutta la lunghezza del forno; la fiamma involge le storte, ed esce per aperture praticate nel vôlto che a queste sovrasta, e che non può essere rappresentata nella figura. Le storte si riempiscono ai $^2/_3$ della loro capacità, e collocate in sito, e munite dei recipienti condensatori, si scaldano dapprima (per 2 ore incirca) moderatamente, poi fino al calore rosso vivo; il riscaldamento dura da 10 a 12 ore. I recipienti debbono essere freddi quanto è possibile. Terminata l'operazione si estrae la materia condensata, la quale ordinariamente è formata da solfuro d'arsenico giallo, e da solfuro rosso, insieme ad una massa compatta di realgar che ha presa una struttura vetrosa. Questo si prende per assoggettarlo a purificazione; l'altro prodotto si destina a far parte di nuovo miscuglio da sublimarsi. La massa vetrosa si fonde in una caldaia di ferro; se ne separano scorie o materie più leggere, che si schiumano; poi il prodotto purificato si cola entro stampi. Se tuttavia la materia non avesse il colore voluto (il che si riconosce introducendovi un bastoncino di ferro, togliendolo colla soltil crosta di materia fattasi aderente, ed esaminando questa dal lato della tinta), la si può correggere con addizione di

solfo se la tinta è troppo intensa, o con addizione di realgar di colore rosso scuro se la tinta è troppo chiara. Gli stampi nei quali la materia preparata si cola, sono cilindri di lastra di ferro, nei quali essa si solidifica, e d'onde si estrae per essere versata in commercio.

§ **1910**. — L'orpimento (AsS^3), di cui parlammo ai §§ 1015 e seg., ha colore meno intenso di quello del realgar, ed evidentemente si forma in pari tempo che quello nella preparazione descritta nel paragrafo precedente. Lo si può tuttavia preparare artificialmente col far reagire solfo ed acido arsenioso in proporzioni convenienti: la sua formazione esige che l'ossigeno dell'acido arsenioso si unisca a solfo, e si disperda in acido solforoso, ed inoltre che all'ossigeno si sostituisca solfo equivalente ad equivalente, la qual cosa si esprime dalla seguente equazione:



$$2AsO^3+9S=2AsS^3+3SO^2.$$

Dal che si deduce che dovrebbesi fare mescolanza di 4 parti d'acido arsenioso e 3 parti di solfo.

Puossi altresì preparare l'orpimento per via umida precipitando col mezzo dell'acido solfidrico una soluzione d'acido arsenioso; l'orpimento si separa sotto forma di precipitato giallo (§ 1016) (1).

§ **1911**. — **Determinazione dell'arsenico**. — Si determina nelle analisi l'arsenico allo stato di solfuro AsS^3 (la cui composizione è tale che in 100 parti esso contiene 60,95 d'arsenico), ovvero d'arseniato di piombo PbO,AsO^5.

Quando abbiasi una soluzione d'acido arsenico, o quando una soluzione d'acido arsenioso siasi trattata con acqua regia, e si abbia certezza d'aver convertito tutto l'arsenico in acido arsenico, ponsi il liquido in una cassola di porcellana o di platino pesata, e vi si aggiunge un peso determinato d'ossido di piombo recentemente calcinato. Si svapora lentamente la soluzione fino a secco, ed il residuo si scalda fino a rosso, e vi si tiene per qualche tempo. Il residuo è

(1) Per quanto è a nostra conoscenza non abbiamo negli Stati Sardi minerali che contengano in copia arsenico nativo. Le nostre Alpi forniscono arseniuri di cobalto e di niccolo, e solfoarseniuro di ferro: quest'ultimo minerale è spesso aurifero. Questi minerali potrebbero fornire acido arsenioso e solfuri di arsenico. Gli arseniuri di niccolo e cobalto delle valli di Lanzo, di Valle di Susa (Bussoleno), darebbero un residuo d'ossido di niccolo e cobalto impuro, che si potrebbe lavorare per l'estrazione di questi metalli.

un misto d'arseniato di piombo e d'ossido di piombo adoperato in eccedenza. Sottraendo il peso totale dell'ossido di piombo impiegato dal peso del residuo ottenuto, si ha il peso dell'acido arsenico, di cui 100 parti rappresentano 65,18 d'arsenico metallico. In egual modo si può aggiungere alla soluzione d'acido arsenico o di un arseniato un sale di piombo, ad esempio, l'acetato; evaporare a secco, e ripigliare con acqua il residuo insolubile (arseniato di piombo).

Per determinare l'arsenico allo stato di solfuro (AsS^3) è mestieri che l'arsenico si trovi allo stato d'acido arsenioso. Per ciò se si avesse dubbio che una parte più o meno notevole dell'arsenico fosse a grado superiore di ossidazione, sarebbe necessario operarne la riduzione; a tal fine s'introduce la soluzione arsenicale in un pallone, e le si aggiunge un eccesso di soluzione satura d'acido solforoso. Questo opera come riducente sottraendo dall'acido arsenico $^2/_5$ del suo ossigeno, giusta l'equazione



$$AsO^5+2SO^2=AsO^3+2SO^3,$$

convertendosi perciò in acido solforico. L'eccedenza d'acido solforoso si discaccia mercè blando riscaldamento; poi nel liquido si fa scorrere fino a rifiuto una corrente d'acido solfidrico in eccedenza: questa operazione si eseguisce in un fiasco che possa chiudersi con un buon turacciolo. Il liquido saturo d'acido solfidrico si abbandona a sè nel fiasco, chiuso, affinchè l'aria non vi penetri e non ossidi l'acido solfidrico eccedente; se ciò accadesse il solfuro d'arsenico riuscirebbe misto a solfo precipitato. Per la medesima ragione, dovendosi discacciare dal liquido l'eccesso d'acido solfidrico, si procede a questa operazione facendo passare per esso una corrente d'acido carbonico. Il liquido a questo punto si getta su d'un filtro pesato: il solfuro d'arsenico si lava con acqua, poi si secca a +100°, e si pesa col filtro.

La conversione dell'acido arsenico in acido arsenioso non sarebbe, a rigore di termini, necessaria: qualunque siasi la composizione del precipitato ottenuto, sia esso misto o no a solfo in eccedenza, si può sempre determinare la quantità d'arsenico, col procedimento che descrivemmo parlando della determinazione dell'antimonio. Il solfuro si pesa seccato a +100° col filtro; una porzione di esso esattamente pesata si ossida con acqua regia; nel liquido si determina l'acido solforico in solfato di barita; così si conosce il tenore in solfo nel

precipitato, e per differenza si deduce la quantità d'arsenico ch'esso contiene (§ 1900).

Pertanto col mezzo delle reazioni succennate si può determinare l'arsenico in presenza di quegli acidi che non formano coll'ossido di piombo sali insolubili, ed in presenza di quei metalli che non sono precipitabili dall'acido solfidrico.

Quando l'arsenico si trovasse in soluzione in presenza di metalli precipitabili dall'acido solfidrico (rame, piombo, cadmio, bismuto, ecc.), sarà d'uopo ricorrere per isolarlo all'impiego del solfidrato di ammoniaca. Perciò precipitati i metalli in totalità con l'acido solfidrico, e lavato il precipitato dei solfuri, si porrà questo in digestione in un'eccedenza di solfidrato d'ammoniaca: questo ridiscioglierà il solfuro d'arsenico in doppio solfuro o solfo-sale (§ 1016). La soluzione filtrata verrà scomposta con acido cloridrico od acetico, che, scomponendo il solfidrato d'ammoniaca, precipiterà il solfuro d'arsenico: questo, che sarà per lo più misto con solfo in eccedenza, si tratterà, come dicemmo precedentemente, per la determinazione dell'arsenico per differenza (1).

Cromo.

§ **1912**. — Già dicemmo del cromo metallico e dei varii suoi composti onde si avvantaggiano le arti al § 1031 e seg. A compimento di quanto dicemmo intorno a questo argomento gioverà ora accennare ad alcuni procedimenti industriali, coi quali ottengonsi alcuni dei più importanti tra i composti di cromo.

§ **1913**. — **Sesquiossido di cromo.** — Parecchi procedimenti possono fornire quest'ossido quale il richieggono le arti nelle quali esso si pregia siccome materia colorata in verde (§ 1033), se non che la sua tinta può riuscire più o meno pregevole, per cagioni non facilmente apprezzabili, ma che certamente influiscono sull'aggregazione

(1) Le reazioni ed i metodi accennati serviranno a determinare l'arsenico nel maggior numero dei casi. Per più ampie nozioni intorno ai procedimenti che possono in circostanze meno frequenti rendersi necessarii, rimandiamo il lettore ai trattati speciali di analisi.

delle sue molecole. Perciò tra i procedimenti diversi alcuni più degli altri si lodarono per la bellezza del prodotto.

Willstein dà la preferenza alla scomposizione del bicromato di potassa operata dal solfo per via secca. Per tal fine egli porta a fusione in un crogiuolo un miscuglio di bicromato di potassa parti 19 e solfo 4 parti; la massa tenuta in fusione per mezz'ora, quindi estratta dal crogiuolo, che si rompe dopo il raffreddamento, è lisciviata con acqua; resta una polvere d'ossido di cromo di bel colore verde, che pesa presso a poco $^1/_2$ del bicromato impiegato. La reazione fornisce appunto tutto il cromo dell'acido cromico convertito in ossido, giacchè $KO,2CrO^3$=1845, debbe dare Cr^2O^3=956 (1).

§ **1914**. — Trovasi nel commercio dei colori un prodotto che dalla sua tinta prende il nome di *verde smeraldo*, che dal nome dell'inventore chiamasi altresì *verde di Pannetier*. La preparazione ne fu per lungo tempo tenuta secreta; se non che il sig. Guignet venne a trovare un metodo col quale egli lo prepara altrettanto bello quanto quello di Pannetier. Il procedimento consiste nel far mescolanza di 8 eq. d'acido borico a 3 eq. d'acqua ($8BoO^3,3HO$)=6188, e di 1 eq. di bicromato di potassa ($KO,2CrO^3$)=1845, e fondere il miscuglio ad una temperatura di +500° incirca. Al miscuglio si aggiunge una piccola quantità d'acqua. Una reazione di doppia scomposizione ha luogo in questa circostanza per la quale l'acido cromico si scompone perdendo la metà del suo ossigeno e convertendosi in sesquiossido di cromo Cr^2O^3, che unito a 6 eq. d'acido borico si cangia in biborato di sesquiossido ($Cr^2O^3,6BoO^3$), mentre 2 eq. superstiti d'acido borico si uniscono alla potassa, e formano biborato di potassa ($KO,2BoO^3$). L'operazione può eseguirsi in un crogiuolo, ovvero, trattandosi di fabbricazione in grande, in un forno a riverbero, siccome pratica il signor Guignet. La massa fusa e raffreddata si tratta con acqua, e si liscivia finchè più non ceda nulla di solubile. L'acqua comincia per sciogliere il borato di potassa, poi scompone il borato di sesquiossido di cromo, talchè disciogliesi l'acido borico, rimanendo isolato il sesquiossido. Si rende più facile la separazione dei due corpi colla triturazione. L'ossido così preparato si mostra sotto forma di polvere sottilissima; il suo colore verde è dei più belli che la pittura possa desiderare: si può adoperare nel dipingere a guazzo, all'olio.

(1) *Technologiste* 1848. pag. 419

a fresco, ecc. Si presta all'impressione sulle tele con mordenti albuminosi o di caseina, ecc.; è poi da preferirsi ai verdi arseniferi e ramiferi siccome affatto innocuo. L'ossido di cromo così preparato è idratato: se si portasse a temperatura elevata esso perderebbe l'acqua combinata e vestirebbe un colore bruno. I liquidi separati dal verde di cromo preparato nel modo indicato contengono acido borico e borato di potassa; evaporati convenientemente, indi scomposti con acido cloridrico, essi ripristinano l'acido borico che quasi in totalità si ricupera (1).

§ **1915**. — Un altro metodo per la fabbricazione dell'ossido verde di cromo ad uso dei pittori e degli stampatori di tele venne recentemente proposto da un nostro giovine chimico, il signor Arnaudon, allievo al laboratorio del signor Chévreuil in Parigi. Egli fa mescolanza di parti eguali di bicromato di potassa e di fosfato d'ammoniaca, a cui aggiunge alquant'acqua, poi la riscalda gradatamente in un bagno d'olio finchè giungasi alla temperatura di $+180^{\circ}$. A questo segno la massa rammollita si fa pastosa, e si rigonfia, cangia di colore, perde ammoniaca e vapore acquoso: è d'uopo allora continuare il riscaldamento, per una mezz'ora, senza tuttavia eccedere il limite di $+200^{\circ}$. La massa a poco a poco si tinge in verde smeraldo: arrestasi l'operazione, e si discioglie la massa nell'acqua calda che ne toglie i sali solubili, e si ha per residuo l'ossido di cromo di un bel verde, analogo a quello delle foglie novelle delle piante. Un più forte riscaldamento guasterebbe il colore, ne scaccerebbe acqua, e gli darebbe la tinta dell'ossido di cromo anidro. Pare che quest'ossido non sia puro, e contenga sensibili proporzioni d'acido fosforico: ad ogni modo potrà probabilmente esso pure prender posto tra i colori verdi pregiati per l'eleganza della tinta, e sostituirsi ai colori arseniferi (*verde di Scheele*, *verde di Schweinfurt*, *ecc.*), i quali dovrebbero essere proscritti.

§ **1916**. — **Cromati di potassa.** — Già dicemmo al § 1041 prepararsi in grande il bicromato di potassa col mezzo del ferro cromato (cromito di protossido di ferro) che, ridotto in polvere sottile, si fa reagire con nitrato di potassa. Questo sale si scompone, somministra ossigeno, il quale ossida il ferro e converte l'ossido di cromo in acido cromico, che si combina colla potassa formando cromato neutro.

(1) *Répertoire de chimie pure et appliquée* 1859, fasc. VI, pag. 198.

Il cromito di ferro vuol essere ridotto a polvere sottile; giova inoltre il lavarlo per eliminarne la matrice, la quale contiene silice ed allumina; queste infatti combinandosi colla potassa si rendono solubili, e si mescono nelle soluzioni al cromato di potassa, onde difficilmente, e non senza notevole spesa, si eliminano.

Le proporzioni che usansi in Inghilterra (che è il paese dove è specialmente fiorente questa fabbricazione) sono di 100 parti di cromito, da 50 a 67 di nitro (con addizione, presso alcuni, di alquanto carbonato di potassa). La fusione facevasi altra volta in crogiuoli, ai quali si sostituirono pentole di maggiori dimensioni, che si scaldavano in forno a riverbero. Fatta la fusione, si rompevano le pentole, e procedevasi alla lisciviazione della massa salina, la quale eseguivasi con acqua bollente. Se la quantità di nitrato di potassa è sufficiente, e se il minerale è ridotto a polvere bastevolmente sottile, si ha per residuo insolubile il sesquiossido di ferro. Se la soluzione contiene silicato od alluminato di potassa, vi si aggiunge con precauzione acido nitrico, od anche acido acetico, che precipitano la silice e l'allumina; la soluzione evaporata a conveniente concentrazione fornisce cristalli di cromato neutro di potassa, ovvero un miscuglio di cromato neutro e di bicromato.

§ **1917.** — La fabbricazione del cromato di potassa venne modificata da Jaquelain nel modo seguente.

Il minerale di cromo è triturato e ridotto a grandissima tenuità col passarlo per un setaccio stretto: è mestieri che la polvere riesca quasi impalpabile. La polvere si mesce ad una conveniente proporzione di carbonato di calce (*craie*): le proporzioni sono 100 parti di minerale (contenente 53 % d'ossido di cromo) e 90 di pietra da calce (ovvero 50 di calce viva che puossi a quella sostituire). Le materie si mescolano intimamente in un tamburo girante intorno al suo asse. Il miscuglio si porta in un forno a riverbero, sul cui suolo se ne fa uno strato alto 5 a 6 centim., e vi si scalda per 9 o 10 ore a calore rosso vivo; durante la calcinazione si smuove la massa del miscuglio da 10 a 12 volte successive. È mestieri che l'atmosfera che lambisce il miscuglio sia ossidante, giacchè egli è mercè l'ossigeno atmosferico che si acidifica l'ossido di cromo, che tutto si converta in cromato di calce. Il miscuglio si muta così in una massa di colore verde-giallastro: se la metamorfosi è compiuta, la massa così ottenuta riesce tutta solubile nell'acido cloridrico (meno le parti quarzose).

Il prodotto, friabile, poroso, si tritura con una macina; la polvere si diluisce con acqua calda, in cui essa tiensi sospesa coll'agitazione, mentre vi si aggiunge acido solforico, finchè il liquido mostri reazione sensibilmente acida alla carta di tornasole. Questo fenomeno indica essere tutto il cromato di calce mutato in bicromato. Il liquido contiene a questo punto alquanto solfato di sesquiossido di ferro; gli si aggiunge a poco a poco alquanto carbonato di calce (*craie*), che scompone il solfato di ferro e ne precipita il sesquiossido senza mutare il bicromato di calce. Terminata la precipitazione si decanta il liquido limpido, che è soluzione di bicromato di calce, con pochissimo solfato.

Questa soluzione servirà alla preparazione dei cromati varii dei quali si valgono le arti; infatti se vi si aggiunga soluzione di carbonato di potassa se ne precipiterà carbonato di calce, e si avrà in soluzione bicromato di potassa, che si otterrà in cristalli per via di concentrazione e di cristallizzazione. Se alla medesima soluzione si mescano soluzioni di acetato di piombo, o di cloruro di zinco, si otterranno precipitati di cromato di piombo nel primo caso, di cromato di zinco nel secondo (1).

§ **1918**. — Facciam qui cenno d'un procedimento che fu proposto dall'americano F. C. Booth, col quale, a parere dell'autore, si rende più facile la totale mutazione del cromo in acido cromico, e per soprammercato si trae partito del ferro che accompagna l'ossido di cromo. Questo procedimento consiste in ciò, che il minerale (cromito di protossido di ferro) si trituri in polvere sottilissima, poi misto a polviscolo di carbone si scaldi fortemente in un forno a riverbero analogo ad un forno a puddler, in cui si mantenga costantemente una atmosfera riducente. Con un riscaldamento bastantemente continuato, il ferro trovasi ridotto a metallicità. La materia estratta dal forno si porta entro bacini o vasche a reagire con acido solforico debole: questo discioglie il ferro, che si converte in solfato, di cui si trae partito come di prodotto applicabile all'industria: l'ossido di cromo rimane isolato e quasi esente da ferro; così esso può assai più facilmente sottoporsi alla fusione, come usasi generalmente con un misto di nitrato di potassa e carbonato di potassa, e venir convertito in cromato (2).

(1) *Technologiste* 1847, pag. 128.

(2) Non sappiamo se il modo di purificazione del minerale di cromo proposto

§ **1919**. — Dalle soluzioni dei cromati di calce o di potassa si ottengono, come già dicemmo, i cromati degli ossidi metallici, di piombo, di bismuto, di zinco, materie coloranti delle quali si avvantaggiano le arti. Per la preparazione del cromato di zinco suggeriscono i signori Léclaire e Barruel di adoperare una soluzione di un doppio cromato neutro di potassa e di soda quale si ottiene aggiungendo carbonato di soda ad una soluzione di bicromato di potassa. Precipitasi con questo liquido una soluzione di solfato di zinco da cui siasi eliminata ogni traccia di ferro, il che si fa dirigendo attraverso ad essa una corrente di gas cloro, per perossidare il ferro, quindi precipitando questo con ossido di zinco. A questa soluzione filtrata si aggiunge carbonato di soda a poco a poco finchè si osservi formarvisi un principio di precipitato permanente. Le proporzioni più convenienti per ottenere cromato di zinco sono: 100 parti di bicromato di potassa, 95 parti di carbonato di soda cristallizzato, e 184,50 di solfato di zinco. Fatta la soluzione del solfato di zinco, vi si aggiunge la soluzione di cromato finchè cessi di prodursi il precipitato giallo: il liquido soprastante al sedimento è colorato in giallo; questo si evapora ad $^1/_3$ incirca, poi vi si aggiunge soluzione di carbonato di soda, che determina la formazione di un nuovo precipitato. Il cromato di zinco si riceve sopra tele, poi si conforma in pani o trochischi.

Dalle acque madri contenenti cromato di zinco e di potassa si può ottenere un colore verde evaporandole e calcinando il residuo in mescolanza con solfo. Colla soluzione di cromato di potassa e soda preparasi altresì il cromato di barita, mescendola a soluzione di cloruro di bario privo di ferro (1).

§ **1920**. — **Determinazione del cromo.** — Il cromo si determina sempre allo stato d'ossido di cromo anidro. Se abbiasi l'ossido di cromo disciolto mercè un acido, lo si precipiterà portando il liquido

dal signor Booth abbia ricevuta la sanzione dell'esperienza in grande. Certamente la riducibilità del ferro è assai maggiore che quella del cromo, e par ragionevole il credere che mentre il ferro si riduce a metallo, resti inalterato il sesquiossido di cromo. Se così fosse, il metodo di purificazione di cui è discorso sarebbe pure applicabile ed utile, quando si volesse procedere come consiglia il signor Jaquelain, per la preparazione del cromato di calce. — *Technologiste* 1855, pag. 476.

(1) *Technologiste* 1853, pag. 299.

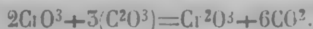
a $+100°$, quindi aggiungendovi ammoniaca in legger eccedenza: si continua a tenere il miscuglio per mezz'ora a temperatura vicina alla bollizione, si filtra il precipitato, si lava, poi si calcina col filtro. Tengasi chiuso il crogiuolo per evitare la perdita di materia che ha luogo facilmente quando il sesquiossido idratato si fa incandescente pel passaggio che soffre dalla varietà solubile all'insolubile (§ 1034).

Quando l'ossido di cromo sia insolubile e misto o combinato, e vogliasi rendere solubile in un acido, sarà mestieri fonderlo con carbonato di soda, poi disciogliere la massa ottenuta in un acido. Insieme coll'ossido di cromo disciogliesi sempre un poco di cromato di soda che si formò durante la fusione. È pertanto necessario trattare la massa disciolta a caldo con acido cloridrico, onde svolgimento di cloro e formazione di sesquicloruro di cromo: la riduzione dell'acido cromico in ossido si facilita coll'addizione d'alquanto alcoole.

Trattandosi d'un cromato (ad esempio di potassa, di soda, di barita) si potrà determinare la quantità dell'acido cromico nel modo che fu accennato disciogliendo il cromato con acido cloridrico, poi facendo bollire la soluzione acida con alcool; formasi sesquicloruro di cromo, che poi si precipita coll'ammoniaca.

Il cromato di piombo si potrà analizzare trattandolo con acido solforico allungato con acqua, evaporando e quindi separando per filtrazione il solfato di piombo: il liquido conterrà l'acido cromico, che si convertirà in ossido, e si precipiterà come dicemmo precedentemente: 100 di sesquiossido di cromo rappresentano 68,62 di cromo metallico, e 100 di sesquiossido rappresentano 131,38 d'acido cromico.

A determinare la quantità d'acido cromico che contiensi in un cromato suggerisce il signor Vohl il seguente procedimento, il quale si fonda su ciò che l'acido ossalico C^2O^3 in presenza dell'acido cromico libero si cangia in acido carbonico giusta l'equazione



$$2CrO^3+3(C^2O^3)=Cr^2O^3+6CO^2.$$

Prenderassi pertanto un peso determinato d'un cromato, gli si aggiungerà una conveniente proporzione d'ossalato di potassa neutro, poi si procederà a far reagire questo miscuglio in seno all'acqua con acido solforico. Svolgerassi acido carbonico finchè vi sarà acido cromico che reagisca sull'acido ossalico. Si farà l'operazione accennata in un apparecchio identico a quello che abbiamo descritto parlando del

saggio dei minerali di biossido di manganese (§ 1681): 825 d'acido carbonico rappresenteranno 628 d'acido cromico (1).

§ **1921**. — Per determinare il cromo del cromito di ferro (minerale di cromo) il signor Calvert a vece di trattar questo con carbonato di potassa e nitrato di potassa, siccome usasi per lo più per convertire il cromo in acido cromico, preferisce fonderlo con un misto di calce caustica e soda (calce sodata): 1 parte di minerale ridotto a polvere sottilissima si mesce a 4 parti di calce sodata, ed $^1/_4$ di parte di nitrato di soda; la calcinazione si continua per due ore. La calce sodata si prepara facendo bollire una soluzione di 2 parti di carbonato di soda con sufficiente quantità di latte di calce, poi mescolando il liscivio caustico ottenuto con 1 parte di calce caustica idratata, ed evaporando il miscuglio a secco. Con ciò ottiensi cromato di soda; il ferro rimane insolubile allo stato di sesquiossido. Resta poi a determinarsi il cromo.

L'autore non accenna al metodo ch'egli segue per tale oggetto; se tuttavia il minerale non contenesse allumina, la cosa non presenterebbe difficoltà, giacchè basterebbe lisciviare la massa fusa, trattare il liscivio con acido cloridrico e precipitare il cromo coll'ammoniaca, come fu detto in precedenza. Se per l'incontro il minerale contenesse allumina, il liscivio verrebbe a contenere cromato ed alluminato di soda: in tal caso l'ammoniaca precipiterebbe allumina e sesquiossido di cromo. Sarebbe mestieri pertanto trattare la soluzione di cromato ed alluminato con acido cloridrico, quindi convertito l'acido cromico in ossido, precipitar questo con un'eccedenza di potassa caustica, ed operare a caldo col liquido bollente: così l'allumina si discioglie, e l'ossido di cromo si precipita (2).

(1) *Technologiste* 1849, pag. 229.

(2) Miniere di cromito di ferro non esistono o, per dir meglio, non si conoscono come esistenti nei nostri Stati. Ci fu tuttavia in questi ultimi anni consegnato un minerale creduto di manganese, e proveniente, a quanto diccasi, dalla valle d'Aosta, il quale esplorato coi chimici reagenti si conobbe siccome ferro-cromato in vena assai ricca. È questo il solo indizio che abbiamo di minerali di cromo esistenti presso di noi.

Mercurio.

§ **1922**. — Del mercurio e de' suoi composti abbiamo tenuto discorso ai §§ 1068 e seguenti. A quanto in allora dicemmo recheranno compimento i particolari tecnici che qui brevemente anderemo esponendo.

§ **1923**. — **Estrazione del mercurio dai suoi minerali**. — Il mercurio nativo raramente s'incontra ed in piccola quantità, e per lo più unito al solfuro che è il minerale più frequente, e da cui quasi tutto si ricava il mercurio che si consuma nelle arti.

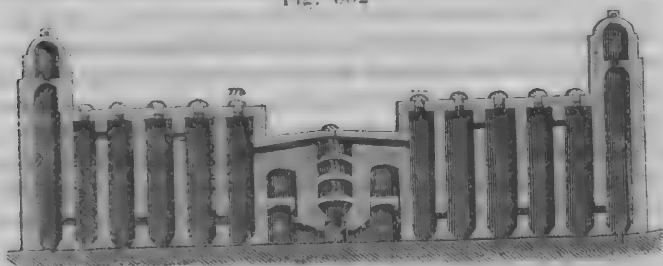
Il solfuro di mercurio puossi scomporre in più modi: colla semplice torrefazione in contatto coll'aria, o col mezzo della calcinazione in presenza di corpi che ne sottraggono il solfo, quali sono la calce, il ferro. Nel primo caso si ossida il solfo e si converte in acido solforoso, il mercurio si isola, e se l'operazione si eseguisce all'aria libera si svolge in vapori. Nel secondo caso il solfuro di mercurio viene, sotto l'influenza del calore, scomposto dalla calce, la quale si cangia in solfuro di calcio, o dal ferro che esso pure si solfora; il mercurio trovasi isolato e si evapora. Questi modi di scomposizione del solfuro di mercurio vediamo adoperati nelle officine delle quali giova qui dire alcune parole.

§ **1924**. — La scomposizione del solfuro col mezzo della torrefazione è il procedimento che si segue a Idria nell'Illiria. Il minerale è contenuto in una matrice di schisto bituminoso, in cui s'incontrano spesso vene di spato calcare e di gres. L'apparenza varia di colore che si osserva in questo minerale gli fece dare nomi diversi: alcuni pezzi hanno colore scuro e sono poveri; altri prendono tinta rossa di mattoni o di corallo per la più o meno notevole proporzione di cinabro che essi contengono; altri sono carichi di materia bituminosa: questi minerali s'incontrano sovente misti a mercurio nativo.

L'apparecchio in cui si eseguisce l'operazione è rappresentato dalle figure 582, 583 e 584. Esso è un forno a torrefazione V, a cui fa seguito una serie di parecchie camere a condensazione, nelle quali il mercurio si deve raccogliere. La figura 582 e la figura 584 mostrano chiaramente come il forno sia costrutto. La capacità di questo è divisa in quattro compartimenti dai tre vôlti successivi nn', pp', rr': il

compartimento inferiore è il focolare, la fiamma del combustibile

Fig. 582



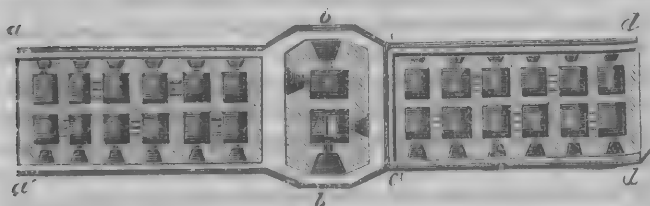


Fig. 583

passa attraverso i tre vòlti, nei quali sono praticate molte aperture



Fig. 584

che appunto servono a tal uopo. Sul vòlto $n n'$ si collocano i pezzi

di minerale più voluminosi in quantità tale da riempiere lo spazio intero che è tra il vôlto accennato ed il successivo *pp'*. Su questo si collocano i pezzi minori; finalmente sul vôlto *r r'* si pongono cassole di terra che si riempiscono di minerale in frantumi ed in polvere e di residui di mercurio provenienti da operazioni precedenti. G G ed H H sono camere adiacenti al forno, le quali comunicano con questo per mezzo di aperture o piccoli canali qua e là aperti; questa disposizione è destinata a fornire aria all'interno del forno, e quindi a procurare la torrefazione del solfuro di mercurio. Quando è compiuta la carica si procede a far fuoco sulla graticola. La fiamma e con essa l'aria che penetra dalle camere G ed H passano attraverso il minerale e la torrefanno; aria bruciata, acido solforoso e vapori di mercurio passano pei canali *s s'* nelle camere di condensazione C C C C, ecc. La figura 582 mostra chiaramente come queste camere comunichino l'una coll'altra, per mezzo di aperture, in guisa che i prodotti gasosi e vaporosi trovinsi costretti a percorrerle tutte, l'una dall'alto in basso, l'altra dal basso in alto, e così di seguito, finchè essi pervengano nelle ultime camere D E, dalle quali, come da un camino, essi si disperdono: egli è in questo passaggio, e pel raffreddamento a cui i prodotti soggiacciono, che il mercurio si condensa e cade al fondo delle camere, mescolato a molta polvere. Nelle ultime camere D E si accelera e si compie la condensazione col farvi cadere un filo d'acqua che discendendo per esse incontra piani inclinati sui quali si spande dividendosi: l'acqua percorre pertanto le camere in senso inverso a quello dei prodotti volatili.

La massima parte del mercurio si condensa nelle prime camere; esso è condotto per mezzo di canali nel rigagnolo *a b c d*, *a' b' c' d'*, e per questo in una vasca o serbatoio. Nelle ultime camere si condensa poco mercurio insieme a molt'acqua; questa col mercurio che l'accompagna si raccolgono in un serbatoio a parte. Il mercurio è inquinato da molta materia polverosa che tuttavia può fornire ancora mercurio; essa si separa col mezzo di una filtrazione per una tela fitta, e si riporta nel forno dove si sottopone a nuova torrefazione.

I minerali che si lavorano nelle officine dell'Idria sono di varia ricchezza: quelli che trovansi nella roccia calcare possono contenere da 50 a 60 % di mercurio, quelli che pel loro colore scuro prendono il nome di *stahlerz* e *leberers* (1) possono contenere da 40 a 50 % di

(1) Minerale color d'acciaio, minerale colore di fegato.

mercurio. Più povero ne è quello che chiamasi *ziegelerz* (1), il quale non ne contiene che 10 a 20 %, ed è costituito da solfuro di mercurio disseminato nello schisto e nel grès quarzoso (2).

§ **1925.** — Le miniere di mercurio di Almaden nella Spagna (Mancha) risultano da filoni di schisti micacei contenenti solfuro di mercurio; questi hanno talvolta fino a 15 metri di spessezza. Il cinabro vi s'incontra raramente in masse; per lo più esso è distribuito in una grande quantità di matrice, così che il minerale non ha una ricchezza media che di 10 % incirca.

Le figure 585 e 586 rappresentano l'apparecchio intero di estrazione in sezione longitudinale ed in sezione orizzontale. Qui pure il

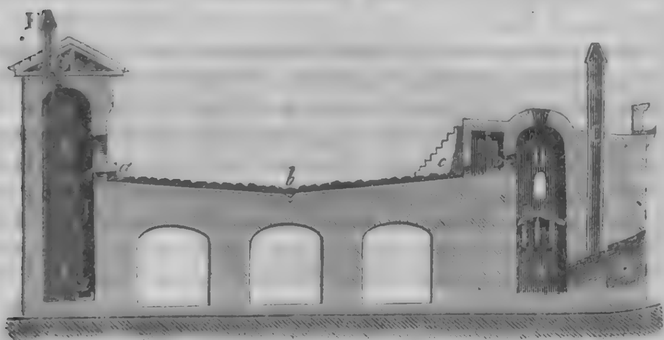


Fig. 585

forno è costrutto in modo che il solfuro di mercurio si scomponga per torrefazione; esso è di forma cilindrica, ed è diviso in due compartimenti: il superiore B è quello che riceve il minerale cui sostiene un vôlto traforato: la carica si fa in modo che il minerale in grossi

(1) Minerale colore di mattoni.

(2) Il forno dell'officina descritta ha 55 metri incirca di lunghezza e 9 metri di altezza. La carica si fa in 3 ore col lavoro di 40 uomini. Una carica compiuta contiene da 1000 a 1200 quintali (da 50800 a 59000 chil.). Se ne ricavano da 80 a 90 quintali (4064 a 4572 chil.) di mercurio. La distillazione dura da 10 a 12 ore. Usasi per combustibile il legno di faggio. Il raffreddamento del forno dura da 5 a 6 giorni, secondo la diversa stagione.

pezzi stia immediatamente sul vôlto, e sovr'esso il minuto; il polviglio s'impasta con argilla, e se ne fanno piccoli mattoni, che poi

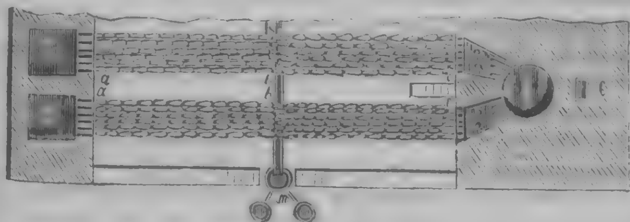


Fig. 586

vengono posti al sommo del forno. Presso il vôlto del forno trovansi le aperture *pp* le quali comunicano con una lunga serie di allunghe (*aludelles*) *c b a*: la forma di queste si vede più chiaramente nella figura 587; in essa si scorge come l'estremo minore dell'una venga



Fig. 587

ricevuto a fregamento nell'estremo maggiore dell'altra che la segue, così che l'intera loro serie forma un canale continuo *c b a*, che da una delle aperture *p p* va a terminarsi in E. Egli è in queste allunghe che si condensa il mercurio, il quale passando per le commessure, raccolto da canali disposti sotto le allunghe, viene ricevuto da un maggior canale *bb*, quindi condotto nei serbatoi *m*. Lo svolgimento del mercurio si determina nel forno da un fuoco di legno minuto che accendesi in A. Le allunghe servono di camino e di condensatore; i prodotti volatili giungono finalmente nella camera E di contro al diaframma *r* su cui si depone mercurio che cade nel sottoposto recipiente *i*, nella camera dove ancor si condensano le ultime porzioni di mercurio sotto forma di polviscolo: l'aria bruciata, l'acido solforoso, ecc., si disperdono pel camino F. La capacità B del forno ha una porta di caricamento che nella figura 585 è aperta, ma chiudesi durante l'operazione: egualmente al caricamento serve l'apertura

che è praticata nel centro del vôlto del forno. D è il vôlto per cui si giunge al focolare e per cui si getta in questo il combustibile; e è un camino per cui si sgombrano, a tutela degli operai, il fumo ed i vapori che potrebbero rifluire pel focolare; c è una scala per cui si ascende al vôlto del forno. Il riscaldamento dura da 12 a 13 ore; spirato questo tempo si lascia freddare il forno per 3 o 4 giorni, poi si vuota e si procede ad un altro caricamento.

§ **1926**. — Nel ducato di *Deux-Ponts* nel Palatinato l'estrazione del mercurio dal cinabro si eseguisce in apparecchi distillatori nei quali la scomposizione del solfuro si opera col mezzo della calce. La figura 588 dà un'idea sufficiente della disposizione colà adottata: M



Fig. 588

è un forno a galera; un muricciuolo che corre per la linea sua mediana, appoggiato sulla graticola, serve di sostegno ad un doppio ordine di storte A A di terra refrattaria le quali ricevono il minerale da distillarsi: al collo di ciascuna storta va annesso un apparecchio condensatore B, ossia una boccia di terra parzialmente ripiena di acqua. Il minerale è costituito da cinabro disperso in una matrice di carbonato calcare; ogni storta ne riceve 20 litri incirca con $^1/_5$ di calce caustica; le storte riescono piene ai $^2/_3$ della loro capacità. Il forno contiene da 30 a 52 storte. Cominciasi dallo scaldare gradatamente per due ore, poi si luta con argilla la commessura delle storte coi recipienti, e si continua a scaldare più fortemente (al rosso vivo)

durante 6 ore. La calce scaldata in contatto col solfuro di mercurio si converte in solfuro e solfato di calce; il mercurio evaporato si condensa nelle bocce: terminata la distillazione, si lascia che il forno si raffreddi, poi distaccansi le bocce e se ne raccoglie il mercurio. Il minerale è povero, e non contiene che 2 o 3 % di mercurio. Si consuma per 100 di minerale 48 di litantrace, ovvero 27 parti di combustibile per 1 parte di mercurio distillato.

§ **1927.** — Più recentemente venne stabilita a Landsberg presso Obermoschel nella Baviera renana un'officina in cui la scomposizione del cinabro si eseguisce col mezzo dell'apparecchio indicato dalla figura 589 la quale ne rappresenta la facciata. In un forno costrutto



Fig. 589

a somiglianza di quelli che servono alla fabbricazione del gas illuminante si adagiano cilindri o storte di ferraccio *a a*; ad ogni tre di queste v'ha un focolare munito di porta; l'apertura di questa trovasi alla faccia del forno opposta a quella che è mostrata dalla figura: la fiamma involge le tre storte, poi si disperde pel camino. L'estremo dei cilindri corrispondente al focolare è munito di fondo mobile che si fissa durante la distillazione col mezzo di una vite di pressione. L'estremo anteriore, che scorgesi nella figura, porta nel mezzo un tubo abduttore *b* che piegasi ad angolo in basso e viene ad aprirsi nel condensatore. I tubi *b* portano un'appendice L che tiensi chiusa, ma che può aprirsi togliendo un turacciolo a vite: per quest'apertura si può introdurre un'asticella di ferro mercè cui si sgombra la cavità

del tubo *b* quando materie sublimabili vi si condensarono. Il condensatore CC è un cilindro di ferraccio che si riempie d'acqua fino al livello *p*, sicchè gli estremi inferiori dei tubi *b b* vi s'immergono alquanto. Il fondo del condensatore C s'inclina sensibilmente verso D. Il mercurio che si raccoglie sul fondo si raduna perciò verso questo punto del condensatore, passa pel tubo D e va a riempiere la cassa a sifone *o* con cui questo si continua inferiormente: il mercurio fa qui ufficio di valvola, e sollevandosi nella cassa ad una certa altezza, fa col suo peso equilibrio a quello dell'acqua del condensatore, il quale perciò rimane pieno di liquido. Frattanto il mercurio discende ed esce dal tubo, e dopo aver riempiuto la cassa a sifone *o*, spandesi nel serbatoio E, in cui è un galleggiante K che segna l'accumularsi del mercurio. L'uscita dei gas che escono dalle storte insieme ai vapori di mercurio si fa per l'apertura *g* munita di valvola idraulica, ossia di un coperchio i cui orli s'immergono entro un canaletto pieno di acqua; così i gas escono facilmente superando la legger pressione dell'acqua, mentre i vapori di mercurio vengono rattenuti. La carica di un cilindro è di 250 chil. per ogni operazione, la quale durà tre ore incirca: i cilindri vuotansi al termine di ciascuna distillazione e, ancora caldi, senza interruzione si ricaricano (1).

§ **1928. — Determinazione del mercurio; saggio d'un minerale.** — Si determina il mercurio nelle analisi in parecchie maniere, cioè

1° Allo stato metallico.

È facile il ridurre il mercurio dai suoi ossidi col semplice riscaldamento: l'ossigeno si svolge, resta il mercurio metallico purchè i suoi vapori si concentrino convenientemente.

Quando trattasi di un solfuro di mercurio o di un composto salino, come ad esempio d'un solfato o cloruro, ecc., si farà mescolanza della materia mercurifera con calce sodata (calce viva bagnata con soluzione di soda caustica, poi svaporata a secco). L'apparecchio si dispone siccome indica la figura 590. Un tubo di vetro refrattario largo da 7 a 9 millim. e lungo 50 centim. si chiude per uno de' suoi estremi:

(1) Vedi PHILLIPS, op. cit. — *Dictionnaire des arts et manufactures*, article *Mercure*.

Non è detto se il minerale si distilli con addizione di calce: è da credersi che questa norma sia seguita specialmente ad evitare la corrosione a cui anderebbero soggetti i cilindri di ferraccio.

nel suo fondo *a b*, e per 6 centim. si riempie di calce idratata; sovra questa, in *b c*, si pone il miscuglio di calce sodata e del composto



Fig. 390

mercuriale da analizzarsi. Questo miscuglio si fa in un mortaio, in cui si tritura la materia mercurifera con tanto di calce sodata che non ne venga interamente riempiuto il tubo, ma vi rimanga ancora tanto spazio per porvi in *c d* altra calce sodata che deve adoperarsi a lavare il mortaio e toglierne le ultime tracce di materia mercuriale che vi fosse aderente; poi in *de* ancora alquanta calce sodata pura, e finalmente un turacciolo d'amianto in *ef*. Caricato il tubo, se ne affila l'estremo aperto in punta che si piega come lo indica la figura. Si adagia il tubo entro un forno di lamiera di ferro, o graticola identica a quella che serve alle analisi delle materie organiche, ed il suo becco ricurvo si fa immergere entro acqua contenuta in un palloncino. Si scalda il tubo con fuoco di carboni cominciando dall'estremo *f* e procedendo verso *a*. Il composto mercuriale si scompone ed il mercurio isolato si converte in vapori e va a condensarsi nell'acqua. Una parte cade in gocciole in fondo, un'altra parte resta rappigliata nell'interno del tubo in goccioline minutissime: quando cessò l'estricamento del mercurio si taglia l'estremo piegato del tubo poco lungi da *f*, e si fa cadere nel palloncino il mercurio che vi aderisce, lavandone la superficie interna con un getto d'acqua. Si agita l'acqua del palloncino, con che si determina la riunione del mercurio in una sola gocciola: si decanta poi l'acqua, ed il mercurio si versa in una cassolina di porcellana in cui si secca e si pesa. L'essiccamento del mercurio non deve operarsi che nel vuoto della macchina pneumatica: il riscaldamento determinerebbe la perdita di una parte del mercurio.

Per via umida si riduce a metallo il mercurio quando ad una dissoluzione d'un composto mercurifero nell'acido cloridrico (bicloruro

di mercurio) si aggiunge un eccesso d'acido cloridrico ed una soluzione di protocloruro di stagno (§ 1087 *bis*). Immediatamente il liquido s'intorbida e se ne precipita protocloruro di mercurio; questo a sua volta è scomposto dal protocloruro di stagno, che ne precipita il mercurio in una polvere bigia tenuissima che si aduna in fondo al recipiente in cui si opera (una cassola di porcellana). Si fa bollire il miscuglio per qualche momento, poi si abbandona a lungo riposo: il mercurio ancora polveroso si raduna in fondo alla cassola. Si decanta il liquido, e si lava il mercurio con acqua acidulata di acido cloridrico. Scaldando moderatamente il mercurio polveroso con acqua ed acido cloridrico si determina la riunione delle goccioline metalliche in una sola, che si separa dall'acqua, si essica e si pesa.

2° Allo stato di solfuro.

Il mercurio trovasi disciolto allo stato di sale solubile. È necessario che il liquido non contenga acido nitrico libero; poi o vi si versa soluzione d'acido solfidrico; o vi si conduce l'acido a gorgogliare sotto forma di corrente. Il precipitato si raccoglie su di un filtro pesato, poi si secca a +100° e si pesa.

Quanto alla separazione del mercurio dagli altri metalli, ritengasi che esso è precipitabile col mezzo degli alcali caustici, la potassa, la soda, che perciò, mercè questi reagenti, sarà possibile separarlo dagli ossidi metallici che non ne vengono precipitati; che l'acido solfidrico il precipita in solfuro; che il solfuro di mercurio è scomposto dagli alcali; che gli ossidi di mercurio sono scomposti pel calore. Queste reazioni caratteristiche del mercurio serviranno nel maggior numero dei casi a risolvere i problemi analitici che possono presentarsi.

§ **1929**. — Pel saggio di un minerale di solfuro di mercurio gioverà prenderne una proporzione più o meno grande secondo la varia sua ricchezza, mescolarla in polvere sottilissima con calce caustica in un tubo di vetro refrattario, in cui si conduca una corrente di gas idrogeno, scaldare il tubo a calore rosso, raccogliendo e condensando con accuratezza i vapori di mercurio, che poi si pesano coll'apparecchio condensatore stesso.

Quando trattisi di un'amalgama in cui non si contenga altro metallo volatile fuorchè il mercurio, si può determinare la proporzione di questo mercè il riscaldamento in un tubo di vetro ed in una corrente d'idrogeno, condensando il mercurio, ovvero pesando l'amal-

gama prima e dopo la calcinazione: il mercurio si determina in questo caso per differenza. È verissimo tuttavia che non sempre compiuta riesce per questa maniera l'eliminazione del mercurio.

ARGENTO.

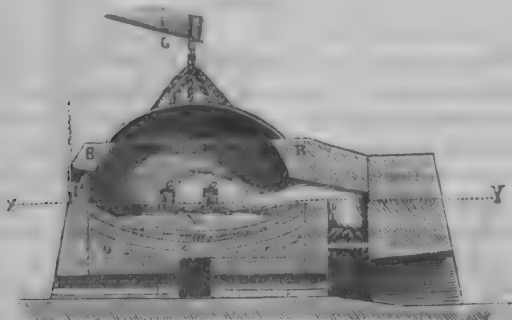
§ **1930**. — Per ciò che riguarda le proprietà dell'argento e dei suoi precipui composti vuoi naturali, vuoi ad arte prodotti, rimandiamo il lettore ai §§ 1115 e seguenti, nei quali ci facemmo carico di esporre altresì quelle reazioni che i composti accennati presentano, e che danno la ragione delle applicazioni loro all'arte chimica. Nei paragrafi che seguono ci giova toccare più da vicino i procedimenti industriali che servono vuoi all'estrazione dell'argento dai suoi minerali, vuoi all'utile applicazione di questo metallo e de' suoi composti.

§ **1931**. — **Estrazione dell'argento dalle galene argentifere**. — La maggior parte dei solfuri di piombo (galene) che si lavorano per l'estrazione del piombo (§ 1796 e seg.) contengono una notevole proporzione d'argento. In generale più abbondano di questo metallo le galene granose od in lamelle minute e confuse, che quelle che sono conformate in cristalli, od in grosse e nitide falde. Ogniqualvolta la galena è argentifera, il piombo che se ne ricava raccoglie in sè, se non tutto, almeno la massima parte dell'argento. Egli è per ciò che estratto il piombo da questi minerali si fa passo a quelle operazioni metallurgiche per le quali si ottengono separatamente il piombo e l'argento.

§ **1932**. — La separazione di questi due metalli si fonda sulla ossidabilità del piombo quando soggiaccia a temperatura elevata in una corrente d'aria; in tali condizioni il piombo si converte in litargirio, mentre l'argento rimane inalterato. Così se una massa di piombo argentifero si ossidi in un forno appositamente costrutto, ed il litargirio si tolga dal bagno metallico a misura che esso va formandosi, la massa del piombo andrà via via scemando e l'argento vi si concentrerà, finchè eliminato tutto il piombo esso rimarrà solo come residuo. Questa operazione si eseguisce nelle officine metallurgiche col forno che dicesi *a coppella*, e che è rappresentato dalle figure 591, 592 e 593, quale si adopera nelle officine di Clausthal nell'Harz. Esso è una

specie di forno a riverbero, di cui F è il focolare munito di graticola su cui si brucia legno. L'area del forno è circolare, ed il suolo A, che ha la forma di una calotta sferica, si compone di uno strato di mattoni *i i* collocati di costa sopra un letto di scorie battute ; sopra i

Fig. 591



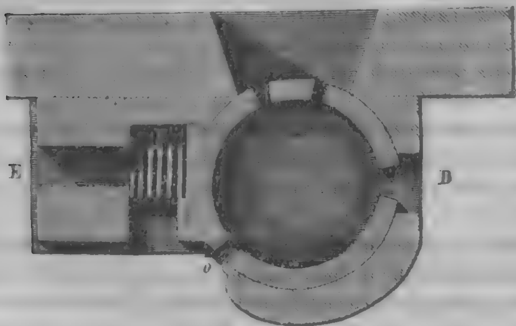


Fig. 592

mattoni si fa uno strato di marna *m*, che uniformemente si assetta e si comprime, e costituisce essenzialmente la *coppella*. Un coperchio emisferico C copre tutta l'area del forno e si appoggia sui suoi orli B-B ; esso è formato con robusta lastra di ferro, internamente intonacato d'argilla : il peso di questo coperchio è ragguardevole, perciò,

affinchè riesca possibile l'alzarlo e l'abbassarlo a seconda delle occorrenze, lo si attacca col mezzo di forti catene ad una gru G G'G''.



Fig. 593

Il forno presenta cinque aperture: una d'esse, la più ampia, corrisponde al focolare, e per essa penetra nel forno la fiamma del combustibile; due altre *a a'* ricevono gli ugelli ai quali l'aria è fornita da due mantici. La direzione degli ugelli dev'essere tale che la corrente d'aria cui essi forniscono lambisca il bagno metallico: essi inoltre sono muniti ciascuno di una lamella mobile di ferro (detto dai Francesi *papillon)* che rompe la corrente dell'aria e la sforza a sparpagliarsi in larga falda su tutta la superficie del metallo fuso. Una quarta apertura P è destinata essenzialmente all'uscita della fiamma e dell'aria che si lancia dai mantici; essa inoltre serve ad introdurre una parte del piombo che si destina ad una operazione e che non trovò posto nel forno nell'atto del caricamento. La quinta apertura o è collocata quasi di fronte agli ugelli; essa è lateralmente rinforzata da due lastre di ferro: in sul principio della coppellazione essa è chiusa dallo strato di marna che forma la coppella e sale fino all'orlo

del forno; ma a misura che la ossidazione del piombo procede e si forma litargirio, che debbe farsi fluire fuori del forno, l'operaio pratica nello strato accennato un'apertura, ch'egli abbassa incavandola a misura che il bagno metallico perde in altezza.

Dalle cose dette si comprende facilmente come la coppellazione procede. Sollevato il coperchio, si rompe la coppella della precedente operazione che è imbevuta di litargirio: queste materie non si gettano, ma s'impiegano nelle operazioni che descrivemmo al § 1802. Si procede allora alla formazione della coppella, il che si fa bagnando con alquant'acqua i mattoni dello strato *ii*, poi ricoprendoli di un nuovo strato d'argilla, che si comprime accuratamente. Si carica di piombo il suolo, si abbassa il coperchio e se ne lutano le commessure con argilla, poi si comincia il fuoco sulla graticola; il piombo si liquefà: per l'apertura P s'introduce il rimanente piombo e si continua il riscaldamento. Pongonsi allora in azione i mantici; il piombo comincia a coprirsi di una crosta polverosa la quale non si fonde: essa è formata da piccola proporzione d'ossido di piombo misto agli ossidi degli altri metalli che il piombo conteneva, quali sono il rame, il ferro, ecc. A questo primo prodotto dell'ossidazione dassi il nome di *abstrichs* (§ 1802). L'operaio getta sul bagno metallico qualche poco di polviscolo di carbone, poi con un rastello di legno trascina gli abstrichs verso l'apertura *o*: continuasi quest'operazione finchè sul bagno metallico comincia a formarsi il litargirio che per la temperatura bastantemente elevata si fonde. Il primo litargirio riesce impuro per ossidi metallici stranieri; esso si estrae dal forno e si mette a parte: poi viene il litargirio più puro, che è detto *litargirio del commercio* (*litharge marchande*). Si accresce l'intensità del fuoco: il litargirio va formandosi, e fuso si raccoglie tutto intorno alla massa metallica liquida sulla cui superficie convessa esso scorre, e spinto dalla corrente d'aria viene ad uscire per l'apertura *o*, a cui l'operaio dà maggiore incavazione a misura che il livello del bagno metallico si abbassa. Così si continua finchè il piombo è interamente ossidato ed eliminato. Durante tutto il tempo dell'ossidazione il metallo si mostra più brillante e più caldo che non sono le pareti del forno; effetto questo dell'essere esso la sede di un'attiva combustione, la quale produce una notevole quantità di calore. Quando quasi tutto il piombo è ossidato, la superficie del piombo si mostra coperta d'un velo mobile in cui si osservano i varii colori dell'iride, i quali, con

un movimento di rotazione, vanno aggirandosi e succedendosi, poi cessano ad un tratto. Allora apparisce il fenomeno che si conosce sotto il nome di *lampo* (*éclair* dei Francesi), che si produce dal rompersi subitaneamente e dileguarsi l'ultimo sottilissimo velo di piombo ossidato che ancora copriva la faccia dell'argento, il quale si mostra subitaneamente limpido e brillante; da quel momento cessa l'ossidazione, e la massa d'argento prontamente si raffredda. Sovr'esso e sul suolo del forno l'operaio getta dapprima acqua calda, poi acqua fredda, sicchè l'argento si solidifica, e puossi staccare ed estrarre sotto forma di focaccia che dicesi *argento di coppella.*

La separazione dell'argento dal piombo non è tuttavia assoluta ed esatta; una parte dell'argento passa nel litargirio, specialmente negli ultimi periodi della coppellazione, cosicchè il litargirio che in questi si produce contiene notevoli proporzioni d'argento; esso perciò si raccoglie a parte, e si distingue col nome di *litargirio ricco.*

La quantità di piombo che per ogni operazione si coppella è di 160 quintali; l'operazione intera, compreso il tempo necessario alla confezione della coppella, è di 30 ore.

Da 160 quintali di piombo proveniente dalla fusione dello slicco (§ 1802) si ricavano

56	marchi d'argento (gr. 13096)	
118	quintali	di litargirio
21	»	di frantumi della coppella
15	»	di abstrich
6	»	di litargirio ricco.

Dal medesimo peso di piombo crudo proveniente dal trattamento delle metalline (§ 1802), e che riesce più ricco, si ricavano

62	marchi d'argento (gr. 14499)	
112	quintali	di litargirio
21	»	di frantumi della coppella
18	»	di abstrich
9	»	di litargirio ricco.

§ **1933. — Raffinamento dell'argento**. — L'argento che in tal modo si ottiene non è compiutamente purificato, tuttochè la massima proporzione dei metalli stranieri sia passata negli abstrich dapprima, poi nel litargirio: egli è perciò necessario sottoporlo ad un raffina-

mento. L'operazione si eseguisce in un forno analogo a quello che serve alla coppellazione; è una cavità emisferica di ferraccio, che internamente s'intonaca d'uno strato di marna mista con ceneri di legno; intonaco poroso, che può assorbire gli ossidi metallici portati a fusione, non l'argento. Si riempie questa cavità con carbone, e su questo si pone l'argento impuro. Si accende il carbone, e si anima la sua combustione col soffio d'un mantice; l'argento si fonde e si raccoglie sulla coppella: in questo passaggio i metalli stranieri uniti all'argento si ossidano, e formano una specie di scoria liquida che è assorbita dalla coppella: sul termine dell'operazione dirigesi la corrente d'aria sopra il bagno metallico, e si continua così l'ossidazione finchè l'argento riesca privo di macchie e di ben tersa superficie. Dopo il raffinamento l'argento può contenere ancora $^1/_{100}$ di metalli stranieri (1).

§ **1934. — Revivificazione del piombo dal litargirio.** — Buona parte del litargirio si versa in commercio siccome prodotto di cui si valgono le arti. Spesso altresì dal litargirio si estrae il piombo, ridotto allo stato metallico. La quale operazione non presenta difficoltà, attesa la facile scomponibilità di quest'ossido metallico, quando si scaldi in presenza del carbone.

Per tal uopo puossi adoperare tanto un forno a manica quanto un forno a riverbero. Scegliesi, come dicemmo, per tal uso il litargirio povero, quello cioè che contiene il meno possibile d'argento.

A Friederichshütte usasi ridurre il piombo nel medesimo forno a manica in cui si fa la riduzione del piombo dal minerale. Adoprasi come combustibile il litantrace: 100 quintali di litargirio si riducono in 8 ore colla consumazione di 750 a 800 litri di litantrace con una produzione di 89 a 89,5 $^0/_0$ di piombo commerciale (2). Ottengonsi contemporaneamente da 13 a 15 quintali di scorie. Queste vengono poi trattate in un piccol forno fusorio con litantrace e coll'addizione

(1) Quando l'argento contiene notevoli proporzioni di metalli stranieri giova aggiungervi nel raffinamento una conveniente proporzione di piombo. L'argento di coppella che non contenga sensibile proporzione di rame non ha mestieri di questa addizione, bastando in tal caso quel poco piombo che in esso rimane dopo la coppellazione. Nel raffinamento dell'argento, come pure nella coppellazione, quando l'argento si ottiene per essa a ragguardevole purezza, si mostra il fenomeno detto dai Francesi *rochage* (*spratzen* dai Tedeschi), che noi chiameremo *vegetazione*.

(2) Contenente tuttavia una piccola proporzione d'argento.

di 10 % di scorie d'affinamento del ferro, 2 % di ferro metallico e 5 % di pietra calcare. Si ricavano da 20 a 21 % del peso delle scorie di piombo con ancora tracce d'argento. Le scorie di questa riduzione servono di fondente nella riduzione del piombo dallo slicco. Così dal litargirio si estrae in tutto da 92 a 92,5 di piombo. Il piombo raccolto nel crogiuolo esterno del forno si versa entro stampi nei quali si solidifica.

§ **1935.** — In Inghilterra la revivificazione del piombo dal litargirio si fa in forni a riverbero simili a quelli nei quali si eseguisce la riduzione del piombo dal minerale (§ 1796), però alquanto più piccoli, e di cui il suolo è alquanto inclinato dal focolare alla parte opposta, dove trovasi una legger depressione ed un foro di colata, che tiensi costantemente aperto, e da cui il piombo, a misura che si riduce, fluisce in un vaso di ferro che è a tale uso destinato, e d'onde si versa poi entro stampi. Il litargirio si mescola intimamente con una conveniente proporzione di carbone in polvere, e si carica sul suolo dalla parte del focolare. Prima del caricamento si copre il suolo con uno strato di alcuni centimetri di litantrace grasso; questo, per virtù del calore, si scompone e bruciasi, lasciando aderente al suolo una massa di carbone spugnoso, su cui si carica il misto di litargirio e carbone, e che fa l'ufficio d'un filtro, attraverso a cui cola il piombo ridotto. L'atmosfera del forno mantiensi riducente: essa concorre col carbone alla riduzione; la superficie della carica è, durante l'operazione, frequentemente smossa col mezzo d'un riavolo, e ciò per esporre nuove superficie al contatto dei gas riducenti, per rendere più facile lo scolo del piombo, ed impedire quanto è possibile la perdita che si proverebbe per la facile evaporazione del metallo ridotto Vassi frattanto aggiungendo nel forno nuova mistura di litargirio e carbone, e così si continua per 10 o 12 ore, allo spirare del qual termine si rimescola col riavolo quanto rimane della carica ed insieme lo strato carbonoso di cui era coperto il suolo; a questo punto si eleva alquanto la temperatura e si riducono le ultime porzioni di piombo. Un forno a riverbero, il cui suolo abbia m. 1,80 di lunghezza e m. 1,50 di larghezza, può ridurre in 24 ore 3 tonnellate e 10 quintali di piombo.

I gas uscenti dal forno di riduzione trascinano con sè ossido di piombo (*lead smoke* o *fumo di piombo*) che si raccoglie e si adopera come materia atta a farne colori ad olio.

Le scorie che provengono da questa operazione si trattano in un piccol forno a manica.

§ **1936**. — Gli abstrich (1) che si raccolgono nella coppellazione possono contenere insieme col piombo, antimonio, rame, arsenico, zinco, niccolo, cobalto ed argento. Si fondono essi in un piccol forno a manica insieme a carbone e con scorie d'affinamento del ferro ed alquanto ferro metallico, e se ne ricava un piombo agro (*hartblei* o *piombo duro* dei Tedeschi, *plomb d'écume* o *plomb aigre* dei Francesi). Quando questo piombo contiene notevole proporzione d'argento lo si lavora per l'estrazione di questo metallo. Se esso è molto antimonifero lo si destina alla fondita dei caratteri di stampa; se poi esso è ricco d'arsenico si adopera nella fabbricazione del piombo in granaglia o piombo da caccia (§ 1813).

§ **1937**. — **Estrazione dell'argento dal piombo argentifero per concentrazione.** — *Metodo di Pattinson.* — Il procedimento d'estrazione dell'argento dal piombo argentifero descritto al § 1932 non va scevro da gravi inconvenienti. E primieramente esso richiede che tutta la massa del piombo si ossidi nel forno a coppella con non lieve dispendio di tempo, di combustibile e di manodopera; poi che tutto il litargirio nuovamente si riduca a metallicità, con impiego di tempo, combustibile e fatica, al fine solo di distruggere ciò che s'era fatto colla coppellazione. Si aggiunge che in queste successive operazioni d'ossidazioni e riduzioni si perde una sensibil parte del piombo che si evapora, ed una parte altresì che passa nelle scorie, nei fondi di coppella, ecc., i quali prodotti debbono ancora lavorarsi in operazioni distinte se vuolsene ricavare il piombo. Si aggiunge ancora che una parte dell'argento va pur essa perduta in tutte le successive operazioni descritte; ond'è che quando si tratta di piombi poco argentiferi sarebbe così tenue il guadagno che si ricaverebbe dal lavorarli per l'argento, che meglio è deporne il pensiero.

Un'innovazione importantissima nel trattamento dei piombi argentiferi venne immaginata da Pattinson nel 1829, la quale ha reso possibile il lavorare proficuamente i piombi anche poverissimi d'argento; ed è di questa innovazione che giova qui tener discorso. Il fatto fondamentale di questa scoperta fu già rammentato da noi (§ 1156). Quando una lega di molto piombo e poco argento si porta a fusione,

(1) Dette dai Francesi *écumes de plomb*.

quindi si lascia a sè così che si raffreddi lentamente, giungesi a tal punto in cui la lega si separa in due, cioè in una parte che si rappiglia in cristalli, i quali, se la massa metallica tiensi continuamente agitata, cadono al fondo, e sono di piombo assai meno argentifero che non era la lega primitiva; mentre il metallo che durante la loro formazione si conserva ancor liquido, esaminato, si rinviene assai più argentifero del piombo su cui si operò. Da ciò si comprende come riesca facile operando sopra piombo povero, riuscire a concentrarne l'argento in una quantità di piombo relativamente piccola, che con poco costo si possa assoggettare alla coppellazione, e ricavarne d'altra parte piombo povero e quasi puro che immediatamente si ponga in commercio.

L'apparecchio di cui si fa uso per porre in pratica il metodo di Pattinson è rappresentato dalle figure 594 e 595. Esse mostrano

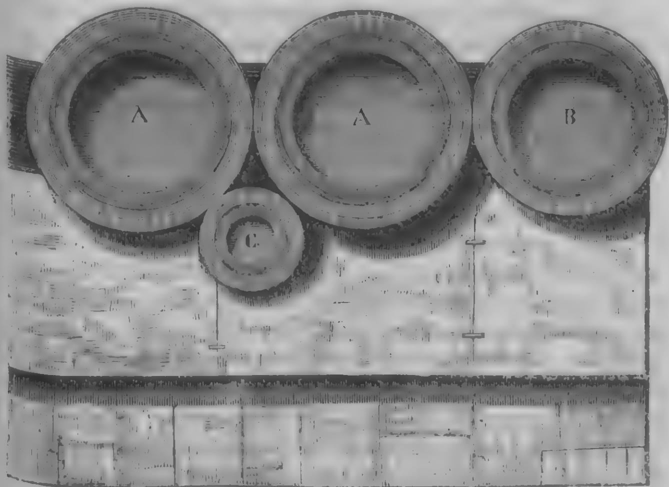


Fig. 594

una serie di caldaie di ferraccio di forma emisferica A A B: sono queste in numero di otto, delle quali sole tre sono rappresentate nelle figure, e ciò per difetto di spazio. Sono esse collocate l'una accanto

all'altra; ciascuna ha un suo proprio focolare in *aa*; esse hanno 6 centimetri di spessezza, e sono munite d'un orlo forte mercè cui esse

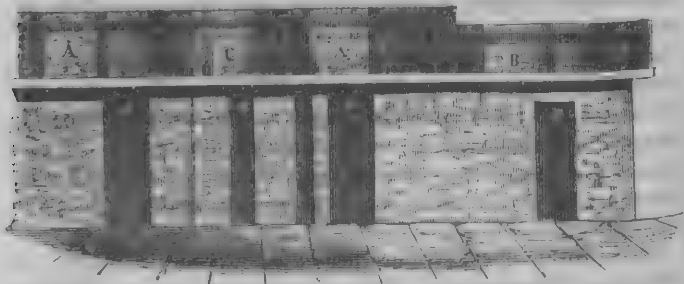


Fig. 595

si appoggiano sull'orlo del focolare corrispondente: la fiamma scorre tutto all'intorno di ciascuna, poi si perde in un canale comune e passa quindi in un camino. Ciascuna caldaia è provveduta al suo fondo d'un tubo di ferro che tiensi chiuso durante l'operazione con un turacciolo, e pel cui mezzo si può spillare il piombo argentifero liquido. Pongasi pertanto in una delle caldaie A, che supponiamo sia la quarta della serie, una quantità di 5 tonnellate di piombo, contenente gr. 283 d'argento per tonnellata. Portasi questo piombo a fusione, poi, spento il fuoco, lo si abbandona a lento raffreddamento, dopo averne tolta accuratamente la schiuma. Il piombo tiensi continuamente in movimento con una mestola di ferro: dopo breve tempo cominciano a formarsi in seno alla massa fluida piccoli nuclei cristallini, il cui numero va aumentando, e che tendono a portarsi verso il fondo della caldaia: allora si prende una scumaruola lunga di ferro, con lungo manico (fig. 596), e si scalda a temperatura alquanto superiore a quella del piombo fuso: s'immerge essa nel bagno metallico e si riempie di cristalli di piombo già solidificato, i quali si sollevano, si tengono un momento sul bagno perchè ne coli la parte fluida, poi si gettano nella caldaia che trovasi immediatamente a destra n° 3. Continuasi così a togliere piombo cristallizzato finchè siasi versato nella caldaia n° 3 circa quattro tonnellate di piombo; quanto rimane nella caldaia n° 4 trovasi ricco a segno da contenere circa gr. 849 d'argento per tonnel-

lata, mentre i cristalli che si separarono non ne contengono più che 141 per tonnellata. Il piombo ricco è trasportato nella caldaia A a sinistra n° 5, e nel n° 4 si ripone nuovo piombo su cui si procede alla medesima operazione. Sul piombo raccolto nel n° 3 si ripete la medesima operazione ed i nuovi cristalli si trasportano nella caldaia n° 2 già assai più poveri di quelli raccolti nella precedente cristallizzazione. La stessa cosa fassi pure sul piombo già arricchito nella caldaia n° 4 che va via via versandosi nella caldaia n° 5, dove quando la quantità ne è bastante si procede a nuova cristallizzazione, ecc. Così il piombo arricchito si porta sempre da destra a sinistra, ed i piombi sempre più poveri per l'incontro si trasportano da sinistra a destra; e si comprende come per tal maniera si giunga ad avere una lega d'argento e piombo da cui colla coppellazione si può ricavare con poco dispendio l'argento. Tuttavia raramente la concentrazione si spinge tant'oltre d'aver una lega che contenga più di gr. 8504 per ogni tonnellata. Il piombo povero non debbe mai contenere più di gr. 17 d'argento per ogni tonnellata. Le ripetute cristallizzazioni inoltre migliorano notevolmente le qualità del piombo.



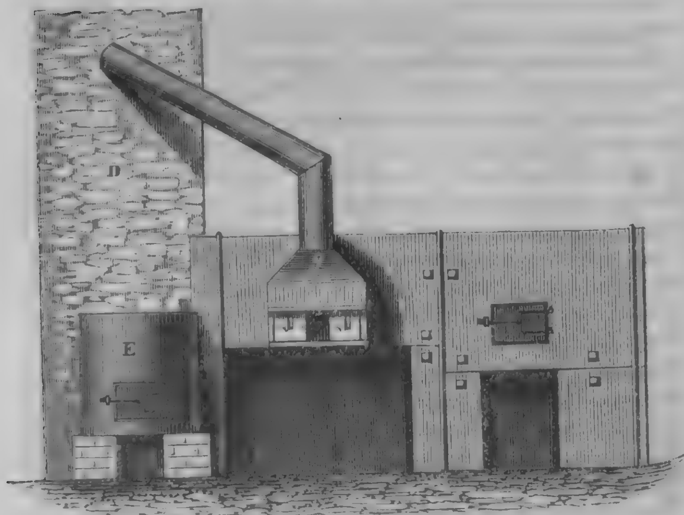
Fig. 596

Durante l'operazione egli accade talvolta che la scumaruola si trovi ostrutta da piombo che per raffreddamento si solidifica; a renderne i fori nuovamente pervii serve la piccola caldaia C (fig. 594) in cui tiensi piombo in fusione e nella quale s'immerge la scumaruola per modo che essa venga a riscaldarsi a segno che il piombo aderente si faccia liquido. Questo strumento, munito, come indica la figura 596, di lungo manico, ha l'impugnatura di legno affinchè possibile riesca il maneggiarlo.

§ **1938**. — Il piombo ricco ottenuto col metodo di Pattinson vuol essere sottoposto, siccome dicemmo, alla coppellazione, la quale potrebbesi eseguire nel forno a coppella, che già abbiamo descritto al § 1932. Nelle officine inglesi usasi a tal uopo il forno che è rappresentato dalle figure 597 e 598, la cui costruzione è presso a poco quella d'un forno a riverbero, in cui A è la graticola su cui

bruciasi un combustibile a lunga fiamma; essa è separata dal corpo

Fig. 597



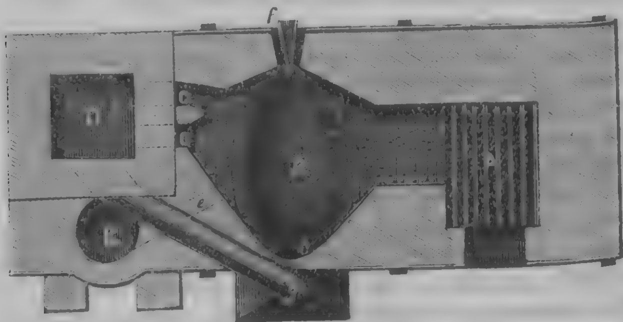


Fig. 598

del forno da un muricciuolo (*autel*) assai largo, poco alto, che obli-

quamente discende verso il centro o corpo del forno, al di là del quale trovansi i due canali CC che conducono i prodotti della combustione nel camino D. La parte essenziale del forno è la coppella B. Questa è formata da un anello ovale di ferro, attraversato nel verso della sua larghezza da lastre di ferro robuste che vi formano come un fondo; in questa intelaiatura si costruisce la coppella introducendovi cioè della cenere d'ossa ridotta a polvere sottile e bagnata con soluzione di carbonato di potassa, che poi vi si comprime fortemente e si assetta in modo da formarvi una cavità destinata a ricevere il piombo da coppellarsi. Il carbonato di potassa adoprasi a dare consistenza e coesione alla cenere d'ossa; il che avviene sotto l'influenza del calore. La coppella si colloca nel mezzo del suolo del forno in B, dove è uno spazio vuoto destinato a riceverla; essa è poi sostenuta al dissotto da robuste spranghe di ferro: nella sua parte anteriore si pratica un'apertura ovale O, per la quale deve uscire il litargirio a misura che si forma, e cadere in un vaso di ferro che si sottopone a quest'apertura. Alla parte opposta, in *f*, v'ha un ugello che riceve il vento da un mantice o da un ventilatore; per esso una corrente d'aria è lanciata sulla coppella, e lambisce il bagno metallico, spingendo innanzi a sè il litargirio a misura che si forma: E, è una caldaia di ferro collocata su d'un piccol focolare, nella quale si fonde il piombo argentifero da coppellarsi; il piombo fuso si versa nella coppella per mezzo del canale *e* a misura che quello che già vi si era introdotto trovasi scemato di volume. Così si procede finchè si giunge ad aver introdotto nella coppella, per successive addizioni, un peso di piombo di circa 5 tonnellate: la riduzione del piombo deve essere giunta a tal segno che tutto l'argento della quantità di piombo accennata si trovi unita a soli 2 o 3 quintali di piombo. Praticasi allora un foro nel fondo della coppella, e questa lega ricca si estrae: il foro si chiude di nuovo con ceneri d'ossa umide, si rinnova la carica, e si continua ancora fino a che colla seconda carica siasi raggiunto il medesimo limite di ricchezza che dicemmo. Dopo un certo numero d'operazioni eseguite nel medesimo modo, e dopo aver ottenute parecchie masse di piombo sufficienti a fornire una quantità d'argento pesante da 85 a 111 chil., si fondono insieme tutte queste masse e s'introducono nella coppella, nella quale la coppellazione si compie ossidando il piombo nella maniera che fu detto, finchè l'argento presenti i colori dell'iride ed il lampo, siccome dicemmo al

§ 1932. Qui pure l'argento presenta il fenomeno della vegetazione (*rochage*) che può tenersi come indizio della sua purezza.

Durante la coppellazione svolgonsi dalla bocca del forno, che è di contro all'ugello, vapori di piombo, i quali sarebbero nocivi all'operaio se non si avesse la precauzione di collocare sovra la detta apertura la cupola *g*, la quale comunica col camino D, ed in essa conduce tali vapori a disperdersi nell'atmosfera.

§ **1939**. — La separazione del piombo dall'argento, già di molto semplificata e ridotta col metodo che abbiamo descritto, fu ancora posteriormente argomento di ricerche dalle quali emersero proposte di nuovi procedimenti dei quali tornerà opportuno far cenno.

Già accennammo al fatto che si avvera quando si tenta d'unire in lega il piombo collo zinco: i due metalli precariamente uniti col mezzo della fusione e dell'agitazione, col raffreddarsi si separano in due strati, dei quali il superiore è di zinco con poco piombo, l'inferiore di piombo con poco zinco (§ 886). Il signor Parkes osservò inoltre che se a piombo argentifero si unisce zinco, e con esso si fonde e si agita, poi il miscuglio si abbandona a se stesso, lo zinco si rappiglia pel primo alla superficie del bagno metallico, e seco trascina l'argento che era contenuto nel piombo. Pertanto egli propose questo procedimento. Quando abbiasi un piombo argentifero che contenga da $^1/_{360}$ ad $^1/_{180}$ del suo peso d'argento, lo si fonderà in una caldaia di ferro, e per ogni quintale di piombo s'introdurranno nella caldaia medesima 5 quintali di zinco: fusa la massa metallica, si agiterà questa per alcuni minuti, poi la si lascierà in riposo a temperatura che la mantenga appena in fusione; si lascierà quindi cadere il fuoco finchè lo zinco cristallizzi e si rappigli in massa. Lo zinco unito a tutto l'argento si radunerà in tal modo tutto alla superficie del bagno, e si toglierà col mezzo di scumaruole; il medesimo zinco, già argentifero, servirà ad una seconda, ad una terza operazione ed anche più, finchè giunga a contenere da $^1/_{90}$ ad $^1/_{60}$ del suo peso di argento: a questo punto lo si tratterà con acido solforico allungato con 5 o 6 volte il suo peso d'acqua; lo zinco si discioglierà e l'argento rimarrà siccome residuo insolubile nell'acido solforico debole per essere raffinato coi metodi comuni (1). Più tardi lo stesso signor Parkes, in seguito a ripetute ricerche sulle migliori condizioni nelle

(1) *Technologiste* 1851, p. 450

quali si può mettere in pratica il suo procedimento, veniva a prescrivere queste norme. La quantità dello zinco vuol essere varia secondo che il piombo è più o meno ricco in argento: così

Per 1000 chil. di piombo contenenti $^4/_{10000}$ d'argento bastano 10 chil. di zinco;
Per 1000 chil. di piombo contenenti $^6/_{10000}$ d'argento bastano 15 chil di zinco;
Per 1000 chil. di piombo contenenti $^8/_{10000}$ d'argento bastano 20 chil. di zinco:

e così di seguito accrescendo la proporzione di zinco di 5 chil. per ogni $^2/_{10000}$ d'argento contenuti in 1000 chil. di piombo.

Il piombo privato dell'argento contiene alquanto zinco, che si elimina in una operazione d'affinamento, da eseguirsi in un forno a riverbero di grandi dimensioni (met. quad. da 2,30 a 2,75 per 1000 chil. di piombo) ed in 2 ore di tempo. Lo zinco si ossida, viene alla superficie, e si toglie. Quanto allo zinco argentifero, esso contiene ancora alquanto piombo che se ne può separare col mezzo d'una specie di liquazione, scaldandolo in una caldaia traforata: il piombo si fonde il primo, e ne cola; lo zinco argentifero si scalda poi in contatto dell'aria e si ossida per rendere più agevole l'azione dell'acido solforico (o dell'acido cloridrico) con cui si discioglie, rimanendo come residuo l'argento; ovvero si scalda in una storta di terra come fassi per distillare lo zinco: si ha per residuo l'argento; nell'uno e nell'altro caso è necessario affinare l'argento, che oltre ad una parte di zinco ritiene ancora alquanto piombo (1) (§ 1933).

Questo modo di procedere, sottoposto ad esame dal signor Gurlt, veniva riconosciuto capace di utile applicazione nelle officine metallurgiche, e come complemento del procedimento di concentrazione del sig. Pattinson (2). Poi venne sottoposto ad esame dal sig. Karsten e dal sig. Lange in un'officina a Friederichshütte presso Tarnowitz: le ricerche di questi due metallurgi condussero a modificare il procedimento più nella forma che nell'essenza. Usano essi una caldaia piuttosto alta e stretta, in questa portano a fusione lo zinco: in un'altra caldaia essi scaldano a fusione il piombo argentifero. Schiumato accu-

(1) *Technologiste* 1852, p. 338.

(2) *Technologiste* 1852, p. 512.

ratamente lo zinco, e tolto pure l'ossido che può formarsi alla superficie del piombo, essi procedono all'operazione nel modo seguente: sulla caldaia contenente lo zinco pongono essi una cassola di ferro traforata a modo di crivello, ed in essa versando il piombo argentifero il fanno cadere nello zinco a guisa di pioggia. Un tubo di scaricamento è annesso al fondo della caldaia, e per esso si fa fluire il piombo disargentato; sullo zinco già argentifero versano una seconda proporzione di piombo, poi nuovamente la spillano, ecc. Così il medesimo zinco può disargentare una quantità notevole di piombo e portarsi a tal ricchezza da contenere 25 % d'argento. Operando in questa maniera essi ottennero un piombo che non conteneva che 0,25 % di zinco, capace di servire in moltissimi casi senza affinamento, tuttochè alquanto agro. Quanto allo zinco argentifero essi riconobbero che colla distillazione se ne discaccia lo zinco, e se ne ottiene quindi l'argento colla coppellazione del residuo: che finalmente in tutta questa serie di operazioni v'ha bensì qualche perdita d'argento, ma che essa è minore di quella che sarebbe inevitabile quando si seguisse il procedimento della sola coppellazione (1).

§ **1940**. — Come un'utile modificazione del metodo di Parkes, e quasi come l'attuazione in lavoro continuo del procedimento di Karsten e di Lange, può considerarsi la maniera d'operare di Kast (2). La figura 599 rappresenta abbastanza chiaramente l'apparecchio di cui si vale il citato autore: N è una caldaia di ferraccio collocata sopra d'un focolare di cui R è la graticola, S il ceneraio: in essa si porta a fusione il piombo argentifero che, liquido, si può far fluire pel tubo che parte dal suo fondo e che munito di chiave O può aprirsi sopra H; è questo un crivello o fondo traforato su cui cadendo il piombo si divide in piccole gocce, le quali discendono nel sottoposto cilindro A B C D. La forma di questo cilindro è, come scorgesi, quella d'un sifone, di cui il braccio minore E F G sovrasta al recipiente M collocato sopra un focolare di cui K è la graticola, L il ceneraio: la fiamma del combustibile lo involge in tutto il suo ambito, e riscalda le sue pareti, poi si disperde per un camino che si apre nel focolare medesimo su cui si scalda la caldaia N. Per incominciare l'operazione s'introduce nel cilindro tanto di piombo che tutto ne riesca ripieno.

(1) *Technologiste* 1853, p. 401.

(2) *Technologiste* 1854, pag. 514.

lo spazio C D. Sopra al piombo si carica zinco nel cilindro medesimo sicchè il suo livello ascenda fino in B. Lo zinco allora, fatto liquido pel calore, preme sul piombo fuso e ne fa ascendere il livello fino in F nel braccio minore del sifone. Se a questo punto si fa fluire nel cilindro una parte del piombo liquido contenuto nella caldaia N, esso attraverserà lo strato di zinco fuso BC, e colla sua pressione determinerà l'uscita di una corrispondente quantità di piombo dal sifone E F G. Il piombo argentifero cadente dalla chiave O della caldaia N

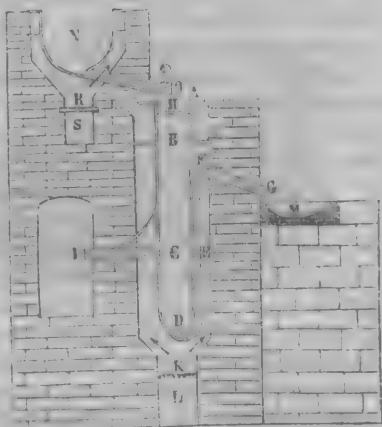


Fig. 599

viene ricevuto dal crivello o setaccio H, e diviso sottilmente attraversa lo zinco fuso; in questo passaggio esso perde tutto il suo argento il quale viene disciolto dallo zinco: il piombo che esce dallo estremo G è, per dir così, affatto privo d'argento. Frattanto si giunge a tal segno che lo zinco contiene 25 $^0/_0$ d'argento. A questo segno esso non sarebbe più atto a ricevere nuovo argento, o non farebbe l'ufficio suo che assai imperfettamente: è d'uopo estrarlo per sostituirgliene altro: a ciò serve il tubo I che si tiene chiuso durante tutta l'operazione, e che apresi appunto a quell'altezza che corrisponde al confine tra il piombo e lo zinco. Aperto questo tubo, lo zinco ne fluisce, e si raccoglie per essere trattato con acido solforico debole, il quale discioglie lo zinco e lascia l'argento. Si agevola questa operazione convertendo lo zinco in granaglia, ossia ricevendolo alla sua uscita dal tubo I in un recipiente pieno d'acqua fredda.

La temperatura del cilindro dev'essere tenuta sempre alquanto superiore a quella della fusione dello zinco.

L'autore dà i seguenti particolari pratici. Se si dà al cilindro un diametro di m. 0,32, da C a B una lunghezza di m. 0,90 e di m. 0,54 da E in F, si può in esso introdurre da B a C 4 quint. met. di zinco,

che possono ricevere 1 quintale d'argento. Se per esempio si abbia un piombo contenente $^1/_{640}$ d'argento, si può coi 4 quintali di zinco disargentare 640 quintali del detto piombo.

§ **1941. — Estrazione dell'argento dai minerali di rame.** — Allorquando i minerali di rame contengono un'alquanto notevole quantità d'argento, torna giovevole il procedere all'estrazione di questo metallo, e separarlo dal rame; il che si fa in due modi: nell'uno si lavora il minerale ramifero ed argentifero fino ad avere ottenuto il rame nero e da questo si estrae l'argento col procedimento detto di liquazione; nell'altro si lavora il minerale finchè siasi ottenuta una metallina ricca, poi questa si sottopone all'abbrustolamento e quindi alla amalgamazione. Diciamo brevemente di questi due metodi.

§ **1942.** — *Estrazione dell'argento dal rame nero per liquazione.* — Il principio su cui si fonda questo procedimento è il seguente: se abbiasi una lega di molto rame e poco argento, e questa si unisca per fusione a piombo metallico, si otterrà una lega ternaria, la quale potrà essere omogenea, se pure si raffreddi rapidamente; se però essa si abbandoni a lento raffreddamento, se ne separerà il piombo od una lega ricca di piombo, povera di rame, la quale seco trascinerà tutto l'argento: egualmente se la lega omogenea ternaria si sottoponga a lento e graduato riscaldamento, se ne separerà per fusione il piombo, seco traendo l'argento, lasciando un residuo meno fusibile, in cui si troverà il rame unito a piccola proporzione di piombo.

Nella pratica pertanto si procede così: si fondono insieme in un piccol forno a manica 3 parti di rame nero con 10 o 12 parti di piombo. Per lo più adoprasi a quest'uopo piombo già argentifero, talvolta litargirio contenente argento (litargirio ricco proveniente dalla coppellazione del piombo argentifero). La lega di rame e piombo è, al suo uscire dal forno versata entro stampi, nei quali bagnata con acqua fredda si solidifica rapidamente in forma di focacce o dischi. Questi si portano nel forno, di liquazione (*saigerheerd* dei Tedeschi) il quale è rappresentato dalle figure 600 e 601. I dischi si collocano di costa sopra l'area di liquazione (*saigerbänke* dei Tedeschi) la quale è formata da due muricciuoli leggermente inclinati l'uno verso l'altro B, su cui stanno due lastre di ferraccio inclinate esse pure, tra le quali rimane uno spazio vuoto che sovrasta all'area M compresa tra i due muricciuoli accennati, ed in cui deve cadere il piombo ar-

gentifero. I dischi si collocano, come dicemmo, di costa, in guisa che non si tocchino; il che si ottiene frapponendo ad essi cunei di



Fig. 600

legno. Due aree di liquazione sono stabilite in un solo forno; esse trovansi addossate al muro mediano G: esternamente esse si chiudono con lastre di lamiera di ferro F. Si riempie con carbone di legno l'intervallo che separa i dischi e si tolgono i cunei che li tenevano dapprima discosti. All'estremo dell'area di liquazione un'apertura è praticata nel muro a cui essa si appoggia, la quale comunica con un camino *o o* per cui si promuove un modico tirante d'aria che alimenti la combustione del carbone, la cui accensione si determina bruciando alquanto legno nello spazio M. La temperatura dei dischi che trovansi ad immediato contatto col carbone va elevandosi; il piombo si fonde e cola sul suolo del forno *a a*, e cade nei serbatoi o crogiuoli sottoposti, d'onde, liquido, si prende con un cucchiaio e si versa a solidificarsi in uno stampo *e* di ferro, in cui esso si conforma in un pane lenticolare. Resta sull'area di liquazione il rame sotto forma di massa spugnosa semifusa, la quale ritiene una piccola proporzione di piombo. L'operazione non è ancora compiuta, e puossi dal rame ottenuto separare la massima parte del piombo: ciò si effettua nel

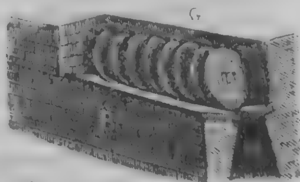
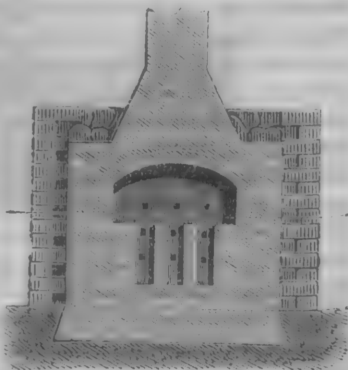


Fig. 601

forno che è rappresentato dalle figure 602, 603 e 604, e che vien detto *forno di risudamento* (*four de ressuage* dei Francesi, *darrofen*


Fig. 602


Fig. 603

dei Tedeschi). Nella figura 603 che ne rappresenta la sezione verticale scorgonsi due muricciuoli verticali, tra i quali rimangono gli spazii FF, e superiormente l'area del forno M. In questa, e sopra i menzionati muricciuoli, si collocano i pani spugnosi già passati alla liquazione, poi si chiude l'area medesima con una porta di ferro (fig. 602). Negli spazii FF, e sopra le graticole delle quali essi sono forniti, si carica legna a cui si appicca il fuoco: il tirante si determina per piccole aperture praticate nel fondo del forno e che comunicano coi tre camini *ooo*, i quali poi si aprono nel camino principale H. La carica di questo forno è di circa 150 quintali. L'azione del calore comincia per determinare la fusione d'una parte del piombo, la quale cade negli spazii FF non senza ossidarsi tuttavia in parte, giacchè nel suo cadere incontra l'aria che alimenta la combustione; sul termine, e quando la temperatura si elevò notevolmente, una parte del rame essa pure si ossida e cade insieme al piombo ed al litargirio. Così si ha il rame nero privato quasi interamente d'argento, ed il

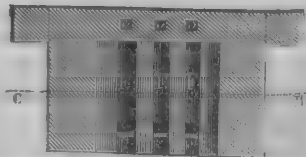


Fig. 604

piombo argentifero separato, misto a litargirio ed a poco ossido di rame. Il rame nero si toglie dal forno, si getta nell'acqua fredda, e si rompe in frantumi: esso si sottopone poi al raffinamento entro il forno che abbiamo già descritto (§ 1838). Il piombo ricavato nel forno di liquazione è sottoposto alla coppellazione, con che si ottiene argento e litargirio.

La mistura di piombo argentifero, litargirio, ed ossido di rame che si ricava dal forno di risudamento serve come materia piombifera nel trattamento d'altro rame nero argentifero nel forno a manica. È questo il procedimento che si segue nell'officina di Mansfeld.

§ **1943**. — *Estrazione dell'argento dalle metalline di rame col mezzo dell'amalgamazione.* — A tale operazione si destinano le metalline ricche o concentrate ricavate da minerali di rame argentiferi (§ 1835). Per disporle all'amalgamazione richiedesi che esse si sottopongano alla torrefazione la quale ne ossidi compiutamente il rame ed il ferro; poi che esse si riducano colla triturazione a polvere sottilissima, affinchè l'azione del mercurio si possa sovr'esse esercitare con pieno effetto per la sottrazione dell'argento.

La figura 605 rappresenta il forno a doppio suolo in cui si eseguisce questa operazione. La metallina ramosa ricca ed argentifera (200 chil. per carica) si pone sul suolo del compartimento superiore B che riceve la fiamma perduta del compartimento inferiore A, a cui perviene la fiamma direttamente dal focolare F. La metallina si prepara dapprima rompendola, quindi riducendola in polvere sottile sotto macine di granito. La polvere sottile è inumidita con acqua, poi si dispone sul suolo in istrato non alto, e vi si porta a temperatura che mentre ne promuove l'abbrustolamento non ne determini la fusione, la quale sarebbe di notevole incaglio al progresso della operazione. Un operaio rinnova frequentemente con un riavolo le superficie di contatto della metallina coll'aria, ed accelera così l'ossidazione: dopo 3 ore di lavoro si estrae la metallina e si fa cadere in una cassa di ferro, nella

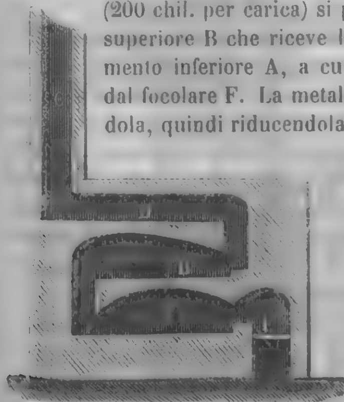


Fig. 605

quale essa si raffredda. La materia torrefatta si mesce con 9 o 10 % di sale marino, e 10 % di carbonato di calce ridotto a polvere sottile; al miscuglio si aggiunge acqua e si unisce con essa in pasta omogenea, la quale si pone quindi a seccare in luogo caldo. La massa agglomerata è triturata con macine e ridotta in farina, poi sottoposta ad una seconda torrefazione; serve a questa operazione, che esige una temperatura assai elevata, il compartimento H del forno descritto (fig. 605). L'addizione del carbonato di calce ha per oggetto di scomporre i solfati di ferro e di rame che si formano durante la torrefazione della metallina: il cloruro di sodio è destinato a reagire coll'argento e convertirlo in cloruro: la calcinazione si continua finchè l'operaio esaminando la materia calcinata vi riconosce i caratteri che indicano essersi raggiunto il termine ad essa conveniente; questa esplorazione egli fa prendendo una porzione della materia torrefatta, rimestandola con poca acqua e mercurio, diluendola con acqua in maggior copia, ed esaminando quindi l'amalgama: secondo l'aspetto che questa presenta egli è condotto ad aggiungere alla materia del forno, ora carbonato di calce, ora sale marino, talvolta ancora una nuova dose di metallina torrefatta e polverizzata, dopo del che egli compie la torrefazione, la quale ad ogni modo è breve, e non occupa che 1 $^1/_2$ o 2 ore.

La materia così preparata è disposta ad essere sottoposta all'amalgamazione. Perciò essa s'introduce entro botti giranti intorno al loro asse: ogni botte ne riceve 500 chil., a cui si aggiungono 150 litri di acqua calda e 40 chil. di ferro in ritagli. Si fa girare per qualche tempo la botte, poi vi s'introducono 150 chil. di mercurio. La velocità della rotazione dev'essere di 15 giri per ogni minuto. Dopo 14 ore di lavoro vi si aggiungono ancora 100 litri d'acqua, si fa ancora girare la botte per alcuni minuti con minore velocità, e ciò affinchè l'amalgama si separi più facilmente. Terminata l'amalgamazione si vuotano le botti, e se ne estrae l'amalgama.

Giova dire alcune parole dell'apparecchio d'amalgamazione che si adopera nelle officine di Mansfeld.

La figura 606 rappresenta una botte di legno robustamente cerchiata di ferro. I fondi sono corroborati da dischi di ferraccio, dal cui centro sporgono due assi che si appoggiano a due cuscinetti, così che la botte può girare su questi liberamente. Uno dei fondi porta sulla sua periferia una ruota dentata rr'. Su d'una delle doghe della

botte è praticata un'apertura rotonda *a* che può chiudersi esattamente con un tappo che si fissa solidamente con una staffa a vite: nel tappo è ancora praticato un foro che si tiene chiuso con un turacciolo di legno o di ferro. Parecchie di tali botti sono disposte orizzontalmente sopra un'intelaiatura di legno, in mezzo a cui sta un'asse o trave orizzontale AB (figure 607 e 608), la quale porta altrettante ruote dentate *r r* quante sono le coppie di botti *c c*; così la medesima ruota dell'asse ingrana colle ruote *r'' r'''* di due botti, alle quali imprime il movimento di rotazione: ciascuna botte tuttavia è munita d'un piccolo

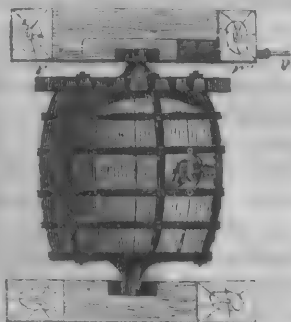


Fig. 606

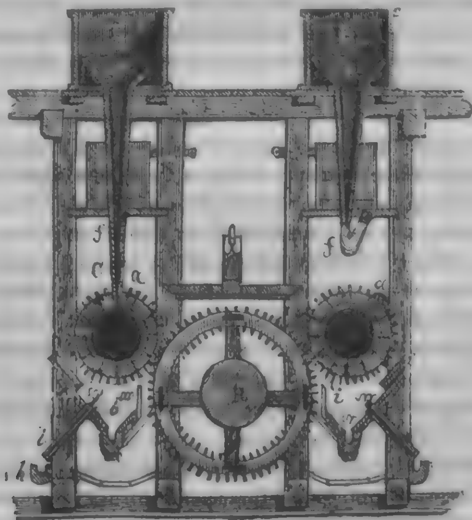


Fig. 607

apparecchio a vite *v* (fig. 606), per cui essa può essere spinta oriz-

zontalmente verso l'asse AB od esserne allontanato, e così ingranare o no colla ruota dentata $r\,r'$ dell'albero. Così si rende possibile

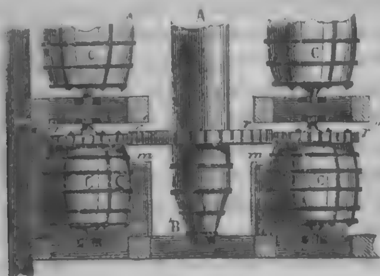


Fig. 608

l'arrestare il movimento d'una botte senza interrompere il moto delle altre. Sopra a ciascuna botte trovasi una cassa o tramoggia E (fig. 607), nella quale si pone la materia polverizzata da amalgamarsi; l'estremo inferiore della tramoggia è provveduto d'un'appendice conica flessibile di cuoio *ff*, la quale si può introdurre nell'apertura *a* della botte sottoposta. Sopra ciascuna botte inoltre si trova un bacino D in cui si pone la quantità d'acqua che è necessaria ad un'operazione; finalmente al disotto delle botti v'hanno recipienti $m\,m'$ nei quali si versa, al termine d'ogni amalgamazione, il contenuto di ciascuna botte. L'uso di tutte queste parti si comprende facilmente. Per vuotare le botti loro si dà tal posizione che il foro *a* si trovi sopra il recipiente $m\,m'$, allora non togliesi il turacciolo, ma solo si apre il foro che in esso è praticato, come dicemmo, sicchè per questa piccola apertura fluisca l'amalgama argentifera, la quale separata dalla poltiglia molle che la involge, come più densa si presenta la prima. Si lascia fluire tutta l'amalgama, ed allorquando si presenta la materia fangosa, si sospende lo scolo, si chiude l'apertura per cui l'amalgama uscì, si rivolgono le botti col foro di scolo in alto, e l'amalgama raccolto in $m\,m'$ si fa uscire per mezzo del canale *ii* nella doccia *h*, da cui essa è condotta in un serbatoio. Allora si rivolgono ancora le botti coll'apertura in basso; questa, tolto il turacciolo, si trova sgombrata affatto e lascia fluire la fanghiglia di materia ramosa privata d'argento.

L'amalgama d'argento è sottoposto ad operazioni di filtrazione e di scomposizione col mezzo del calore, siccome diremo tra poco; la

materia ramifera è mista con 15 % d'argilla, convertita in una pasta che si conforma in pani lenticolari, i quali dopo l'essiccamento si fondono con addizione di quarzo in un piccol forno fusorio: così se ne ricava rame nero che si sottopone al raffinamento (1).

§ 1944. — **Amalgamazione dei minerali d'argento solforati.** — Descriviamo qui, ad esempio di questo modo di procedere, l'amalgamazione dei minerali argentiferi quale si pratica ad Halsbrücke presso a Freyberg in Sassonia. Questi minerali contengono solfuro d'argento combinato o misto coi solfuri d'arsenico, antimonio, ferro, zinco, rame, piombo, talvolta piccole quantità di bismuto, oro, niccolo, cobalto. Per l'amalgamazione si scelgono quei minerali i quali contengono al più da 5 a 7 % di piombo ed 1 % di rame. Questi metalli infatti si riducono durante l'amalgamazione, e combinandosi col mercurio danno un'amalgama pastosa. Si assortiscono i minerali diversi in modo da ottenere una media di 2 a 3 per 1000 d'argento. È cosa essenziale che il miscuglio contenga una certa proporzione di solfo; questo è per lo più rappresentato da pirite di ferro, il cui ufficio d'altronde è pur quello di produrre, durante la torrefazione, solfato di ferro di cui è rilevante l'influenza nelle operazioni ulteriori; perciò se il minerale naturalmente non contiene la voluta proporzione di pirite di ferro, se gliene aggiunge quanto basta; talvolta alla pirite si sostituisce solfato di ferro bello e formato. Il minerale opportunamente assortito è steso sopra un largo piano, e gli si mesce 10 % di sale marino. Si ha cura di mescere quanto è possibile intimamente ed uniformemente, poi si divide la massa in parti, delle quali ciascuna pesa da 3 ½ a 4 ½ quintali (2).

La mistura si sottopone, per proporzioni del peso accennato, ad una torrefazione in un forno a riverbero, munito di canali condensatori, nei quali si raccolgono le materie che possono essere trascinate colla corrente dell'aria. La carica si stende uniformemente sul suolo,

(1) La fanghiglia estratta dalle botti contiene ancora una certa proporzione di amalgama e di mercurio che vi sta meccanicamente divisa e sospesa: è necessario raccogliere questa materia entro tini e lasciarvela in riposo per qualche tempo; così si riunisce al fondo dei tini la massima parte del mercurio argentifero, che si ricupera e si unisce a quello che si estrasse direttamente dalle botti.

(2) La quantità di sale marino che annualmente si lavora per queste operazioni metallurgiche nella officina di Halsbrücke è di circa 300 tonnellate.

poi si scalda a dolce calore, che ne discaccia l'acqua interposta; durante questo primo periodo, che dura circa due ore, la materia vuol essere continuamente agitata con un riavolo; quando l'essiccamento è compiuto, si accresce il calore a segno da determinare l'accensione del solfo: la materia si porta al calore rosso. Tiensi il forno a tal temperatura per 4 ore; svolgesi acido solforoso, ed i metalli si ossidano: coll'agitare continuo della massa s'impedisce che questa si agglutini: si aumenta ancora la temperatura; svolgesi ancora acido solforoso, e con esso vapori di cloruro di ferro ed acido cloridrico: questo è dovuto alla scomposizione del cloruro di ferro in presenza del vapore acquoso. La calcinazione si continua finchè una porzione della materia estratta dal forno non dà più odore d'acido solforoso, il che avviene per lo più dopo tre quarti d'ora. Durante la torrefazione la materia si rigonfia notevolmente, e prende colore bruno-scuro. Essa è poi estratta dal forno, e fatta cadere sul suolo dell'officina, e dopo raffreddamento, si passa attraverso a setacci di maglia stretta che ne separano la parte più sottile da quella che è agglutinata e granosa: i grumi separati si rompono, si mescono con una nuova proporzione di sale marino, e si assoggetta questo miscuglio ad una nuova torrefazione, dopo la quale si procede ancora a separarne la parte polverosa: questa; raccolta dopo le torrefazioni, è ancora sottoposta al lavoro di macine di granito che la riducono a polvere impalpabile.

Le reazioni che hanno luogo durante la torrefazione sono importanti a conoscersi. I solfuri di ferro e di rame, ossidandosi, si trasformano in parte in ossidi, in parte in solfati; svolgesi contemporaneamente acido solforoso. Svolgonsi pure vapori di arsenico e di antimonio. Il solfuro d'argento scaldato coi solfati di rame e di ferro cangiasi in solfato, mentre il rame ed il ferro si cangiano in ossidi. I solfati di rame e di ferro si fondono col sale marino; se il miscuglio contiene solfuro d'argento, v'ha svolgimento d'acido solforoso, formazione di solfato di soda, di cloruro d'argento, e di cloruro di ferro e di rame. In contatto di un'atmosfera ossidante il ferro passa allo stato di sesquicloruro e di sesquiossido. Così il miscuglio torrefatto risulta composto in ultima analisi da matrice quarzosa non alterata, solfato di soda, cloruro di sodio, da cloruri di manganese, di piombo, sesquicloruro di ferro, sottocloruro di rame, cloruro d'argento, ed insieme da ossidi di ferro, di rame, ecc. La materia così preparata

ridotta a polvere sottilissima, è ora sottoposta all'amalgamazione: questa si eseguisce in apparecchi identici a quelli che già abbiamo descritto a § 1943. Pertanto s'introducono in ciascuna botte 150 litri d'acqua, quindi 500 chil. di materia torrefatta, preparata come fu detto: si aggiungono ancora 50 chil. di ritagli di ferro in lamina; poi, chiusa la botte col suo turacciolo, la si fa girare intorno al suo asse per 2 ore incirca. Allo spirare di questo tempo si esamina qual sia la consistenza della materia contenuta nella botte: se essa è troppo soda le si aggiunge alquant'acqua; se per l'incontro essa è troppo sciolta giova aggiungerle una nuova dose di minerale preparato. S'introducono allora nella botte 250 chil. di mercurio, e si pone nuovamente in moto l'apparecchio con una velocità di 20 giri per minuto, e così si continua per 20 ore. La temperatura del miscuglio si eleva spontaneamente, causa le reazioni chimiche che in esso si producono. Spirate le 20 ore si arresta il movimento, si riempiscono d'acqua interamente le botti, le si fanno girare per 2 ore ancora con minore velocità (8 giri per minuto) affinchè l'amalgama tutta si riunisca insieme, poi si procede all'estrazione dell'amalgama ed alla sua separazione dalla fanghiglia superstite, operando nel modo che fu già descritto.

La ragione chimica del procedimento di amalgamazione descritto è facile a concepirsi. Durante le prime due ore reagiscono i cloruri metallici, in presenza dell'acqua, col ferro metallico: egli è in questo periodo che il ferro riduce l'argento dal cloruro e lo precipita convertendosi in protocloruro. Contemporaneamente, e per la stessa cagione della presenza del ferro, il cloruro di rame passa a sottocloruro ed anche a rame metallico, come il cloruro di piombo si riduce a piombo metallico. Lo stesso dicasi dell'antimonio. Queste reazioni precedono l'addizione del mercurio, il quale poi discioglie in amalgama gli accennati metalli. Si comprende pertanto come riesca necessario che la quantità del ferro sia proporzionata alla quantità dei cloruri da scomporsi. Oltrecciò il ferro metallico reagendo sul sesquicloruro di ferro lo fa passare a protocloruro: questa mutazione è necessaria; il sesquicloruro di ferro infatti opererebbe assai prontamente sul mercurio metallico, e lo convertirebbe in protocloruro, onde avverrebbe che una parte notevole di mercurio anderebbe perduta. Il liquido superstite all'amalgamazione contiene protocloruri di ferro, di manganese, cloruro di sodio non iscomposto, solfato di soda.

§ **1945**. — L'amalgama, raccolta come dicemmo, si sottopone dapprima ad una specie di filtrazione, la quale si fa in una tela fitta bagnata con acqua: per le maglie strette della tela fassi strada facilmente il mercurio non amalgamato: l'amalgama si concentra e riesce pastosa; per esprimere meglio il mercurio eccedente, si sottopone il sacco in cui l'amalgama si contiene ad una pressione assai valida. La materia soda che in tal guisa si ottiene, contiene ordinariamente 5 parti di mercurio ed 1 parte d'argento misto a più o meno notevole proporzione d'altri metalli. Questo prodotto vuol essere sottoposto ad una distillazione, colla quale se ne discacci e si ricuperi il mercurio.

L'apparecchio che per tale uso si adopera per lo più è rappresentato dalla figura 609: *ab* è un tubo di ferraccio chiuso all'estremo *a* e che all'estremo *b* si unisce esattamente con una allunga a gomito *cd* il cui braccio verticale *e* si unisce ancora con un tubo di lastra di ferro *fg*, di assai grande diametro, il quale sovrasta ad un recipiente V pieno di acqua in cui egli s'immerge solo di alcuni centimetri. Il tubo *ab* è collocato in un forno in cui lo si scalda gradatamente; il mercurio si svolge in vapori, i quali vanno a condensarsi sulle pareti fredde del tubo *fg*, come pure dell'allunga *cde*, e cade liquido in fondo all'acqua, la quale compie la condensazione dei vapori di mercurio che vengono con essa a contatto. La carica del cilindro è di 150 chil. di amalgama. L'argento rimane nel cilindro in lega specialmente con rame e piombo. Da questi metalli lo si scevra coll'affinamento, siccome fu detto.



Fig. 609

§ **1945** *bis*. — Un altro apparecchio destinato esso pure alla distillazione dell'amalgama d'argento (usato a Freyberg) si vede nella figura 610: A, è una cassa di ferraccio in cui si colloca un trepiede dal cui centro s'innalza un'asta di ferro BC, la quale porta nella sua parte superiore 5 o 6 piatti di ferro di larghezza decrescente dal basso in alto. La cassa di ferraccio è piena d'acqua, ed è collocata in una cassa di legno contenente acqua, che mercè una corrente continuata si rinnova. L'apparecchio è posto in un forno DE di forma cilindrica,

diviso in due compartimenti: il superiore è quello in cui si fa il fuoco, l'inferiore è quello in cui fassi la condensazione; i due compartimenti sono separati da un tramezzo che ha un'apertura bastevole perchè per esso si possa far passare una campana di ferraccio G corroborata con anelli di ferro, la quale va ad appoggiarsi col suo orlo sul trepiede, ed ha al suo vertice un anello F munito di catena, col cui mezzo essa può afferrarsi. Sopra i piattelli si caricano 5 quintali d'amalgama, poi si pone in sito la campana il cui orlo inferiore va ad immergersi nell'acqua. Un anello di ferro H I chiude lo spazio che rimane tra la campana e l'apertura per cui essa s'introdusse, ed impedisce che le ceneri cadano dal compartimento superiore nell'inferiore. Nel compartimento D si fa un fuoco di torba che gradatamente si va accrescendo; la campana non tarda a farsi rossa di fuoco: il calore che da essa irraggia scalda l'amalgama collocata sui piattelli, e ne discaccia il mercurio, il quale si svolge in vapori, riempie la capacità della campana, e discende verso la parte inferiore della medesima dove esso incontra le pareti fredde e l'acqua, vi si condensa, e si raccoglie in fondo della cassa di ferraccio. L'operazione dura 8 ore. Tolte dopo raffreddamento le campane, si trova sui piattelli l'argento allo stato di spugna, contenente tuttavia ancora una sensibile proporzione di mercurio.

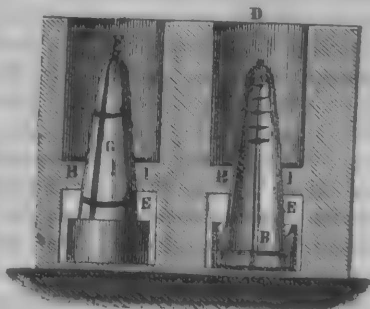


Fig. 610

L'argento così ottenuto si fonde entro grandi crogiuoli di grafite, ciascuno di questi riceve due quintali di metallo; il metallo si copre d'una scoria che si rimuove; sulla superficie dell'argento si pone uno strato di polvere di carbone di alcune linee, quindi si chiude il crogiuolo col coperchio, e si accresce la forza del fuoco; poi, dopo alcun tempo, si toglie il coperchio, si tolgon pure le scorie; svolgonsi vapori di mercurio: dopo $^1/_2$ ora aggiungesi nuova polvere di carbone, si eleva ancora la temperatura, e così si procede finchè più

non si osservano vapori mercuriali. Quando si giunse a questo segno si versa l'argento entro stampi nei quali si solidifica.

Quanto alle fanghiglie che residuano dall'amalgamazione esse contengono ancora non lievi proporzioni d'argento amalgamato e di mercurio: esse si raccolgono entro tini, si allungano con acqua, quindi si smuovono con un agitatore; l'amalgama siccome più pesante si raduna in fondo; dopo il riposo si elimina dal tino la materia resa inutile, resta in fondo l'amalgama, che si tratta nel medesimo modo che quella che direttamente si estrasse dalle botti d'amalgamazione.

§ **1946. — Procedimento americano d'amalgamazione.** — Questo procedimento che fu immaginato nel 1557 da Bartolomeo di Medina, e posto in pratica nel Messico, si eseguisce ancora come in quell'epoca e si conserva nella sua primitiva semplicità. Il minerale che vi si lavora contiene argento nativo in mescolanza con solfuro d'argento libero o combinato con solfuri d'arsenico e d'antimonio, con cloruro d'argento, disseminati in particelle così tenui che più non possono distinguersi in mezzo alla matrice: si sottopone d'altronde il minerale ad una cernita, nella quale si scartano le parti più ricche contenenti più di 0,01 $^0/_0$ d'argento, i quali non si trattano per amalgamazione. I più poveri soltanto si destinano a questa operazione. Si prepara il minerale colla triturazione; questa si eseguisce col mezzo d'una pesta analoga a quella che descrivemmo al § 1336. La materia triturata vuol essere ridotta a polvere sottilissima: e ciò si fa col mezzo di macine che si compongono d'un truogolo circolare con un fondo di pietra e di macigni di pietra granitica che in esso si muovono col mezzo d'un maneggio, e colla forza di cavalli a questo attelati. Ogni truogolo riceve da 700 ad 800 chil. di minerale, cui si aggiunge alquant'acqua, che ne faciliti la triturazione, ed impedisca che il polviscolo più sottile si disperda per l'aria. In 24 ore la triturazione è pervenuta a compimento. La materia pastosa è trasportata sopra un piano lastricato di pietra dove essa si dispone in mucchi di 6 a 12 quintali: a ciascun mucchio si aggiungono da 2 a 5 $^0/_0$ di sale marino, di cui si procura una mescolanza intima per quanto puossi col minerale polverizzato; il mezzo meccanico che a tal uopo si adopera è di farvi camminar sopra dei cavalli per 3 o 4 giorni. Al minerale così preparato si mescola ora l'ingrediente che dicesi *magistrale*: è una pirite ramosa la quale, polverizzata, si sottopose ad una torrefazione in un forno, e che contiene una certa proporzione di solfato

di rame (1). Alla pirite ramosa si sostituisce con egual risultamento una mescolanza di pirite di ferro e d'un minerale di rame, ovvero il solfato di rame bello e formato quale si trova in commercio, e che colà si trasporta dall'Europa. La proporzione del magistrale è di $^1/_2$ ad 1 $^0/_0$ di minerale, e maggiore in estate che in inverno. La sua mescolanza si procura col medesimo mezzo meccanico, ossia col farvi camminar sopra cavalli per alcuni giorni. Il minerale trovasi così preparato all'amalgamazione.

La proporzione del mercurio dev'essere ragguagliata a quella dell'argento: perciò prima di fare l'addizione del mercurio si esamina la ricchezza del minerale e si pesano tre o quattro dosi di mercurio, ciascuna delle quali sia doppia del peso dell'argento da amalgamarsi. Sul mucchio del minerale si spande sotto forma di fina pioggia una prima porzione del mercurio da impiegarsi, al che serve un sacco di tela di lana attraverso a cui lo si fa passare; ciò fatto, s'incorpora il mercurio aggiunto col far calpestare il mucchio da cavalli, e rivolgendo di quando in quando la materia calpestata con una pala: si continua così per più giorni finchè il mercurio sia amalgamato; allora si procede all'addizione d'una seconda dose, poi d'una terza di questo metallo, procurandone l'unione intima col minerale, col calpestìo dei cavalli, e col rivolgimento alla pala. Dopo una quarta addizione di mercurio, ed un calpestare di alcune ore, si raccoglie la materia lavorata per sottoporla alle lavature.

Durante queste operazioni l'amalgamatore esplora di quando in quando la materia, ponendone alquanto in una coppa di legno, aggiungendovi acqua per determinare la separazione dell'amalgama, ed esaminando l'aspetto di questa. Può accadere che il mercurio si mostri polveroso, di colore grigio-scuro, con macchie nerastre; esso insozza l'acqua di lavatura. Questi segni indicano una reazione troppo viva, la quale di fatto si accompagna ad elevazione notevole di temperatura. In tal caso dicesi che *la torta ha troppo caldo*, e si giudica essere troppa la proporzione del magistrale; si corre pericolo in questo caso di perdere una parte del mercurio a cagione della troppa pro-

(1) La pirite ridotta in polvere è introdotta nel forno a riverbero, e quivi scaldata fino al punto ch'essa trovisi in piena combustione: allora si chiude il forno, e si lascia che la materia si spenga e si raffreddi per 24 ore. In un magistrale di buona preparazione il sig. Boussingault trovò 10 0/0 di solfato di rame.

porzione di solfato e cloruro di rame; si corregge questo difetto coll'aggiungere alquanta calce al miscuglio: per l'incontro se il magistrale è troppo debole non v'ha reazione sensibile; il mercurio separato dalla poltiglia che l'involge si conserva liquido: manca la quantità necessaria di solfato di rame, e dicesi che *la torta ha freddo;* infatti la temperatura di questa non si eleva sensibilmente; si corregge il difetto coll'addizione di nuovo magistrale. Se l'operazione cammina regolarmente, il mercurio si riunisce facilmente in un globulo, e la sua superficie si mostra colorata in bigio. L'amalgamazione pertanto esige comunemente un peso di mercurio eguale ad 8 volte quello dell'argento. La durata dell'operazione varia secondo la stagione; essa vuole da 10 a 15 giorni in estate, e da 20 a 25 in inverno.

La lavatura delle terre amalgamate si fa entro bacini muniti ciascuno d'un agitatore che si mette in movimento col mezzo di cavalli. Nel bacino si conduce un piccol filo d'acqua: la materia in tal maniera si diluisce; l'amalgama si raduna in fondo al bacino. La parte fluida, più leggera, si fa fluire dal primo bacino in un secondo, in cui si assoggetta alla medesima operazione di lavatura, dopo la quale essa è gettata come inutile.

L'amalgama liquida è raccolta, introdotta in un sacco di pelle, il cui fondo è formato di stoffa di lana fitta, attraverso a cui si fa uscire il mercurio col mezzo della compressione. Questo cola unito ancora ad alquanto argento, e lo si destina a nuove amalgamazioni; l'amalgama, solida, granosa che resta nel sacco, si sottopone alla distillazione.

Questa si eseguisce in apparecchi che hanno analogia con quello che è rappresentato alla figura 610; con questa differenza che la campana non s'immerge inferiormente nell'acqua, ma si appoggia su d'una lastra piana collocata sul suolo, sulla quale si luta; il centro della lastra accennata ha nel mezzo un'apertura a cui si adatta un tubo il quale va ad immergersi entro acqua contenuta in un serbatoio inferiore di terra cotta. La campana si circonda di carboni ardenti, e si scalda fortemente durante 20 ore: a ciò serve un muro che tutto in giro circonda la campana, e limita intorno ad essa uno spazio annulare che serve di focolare. L'argento rimane sotto la campana, ed estratto si fonde in un forno a riverbero e si cola in pani.

La teoria chimica dell'amalgamazione americana quale risulta dalle ricerche di Humboldt, Gay-Lussac, Boussingault e Karsten, si riassume in questi fatti. Il minerale americano contiene l'argento in

tre strati distinti, d'argento nativo, di cloruro d'argento e di solfuro, questo libero od unito ad altri solfuri. Il cloruro di sodio che si unisce al minerale non avrebbe di per sè azione sensibile che sul cloruro d'argento (1) cui esso scioglierebbe e disporrebbe alla precipitazione mercè il mercurio. L'addizione del magistrale ha per effetto la conversione del solfato di rame che esso contiene in cloruro di rame ($CuCl$), con formazione di solfato di soda. Il cloruro di rame opera sul solfuro d'argento, cui cangia in cloruro, mentre esso passa allo stato di sottocloruro (Cu^2Cl) (od anche di solfuro). Il mercurio scompone il cloruro d'argento precipitandone il metallo, che poi si amalgama, e convertendosi in protocloruro di mercurio che viene esportato nella lavatura. È questa una cagione inevitabile di perdita di mercurio, la quale può farsi maggiore se la proporzione di solfato di rame del magistrale si trova in eccedenza; il cloruro di rame formatosi opera sul mercurio e lo converte, senza utile veruno ed a pura perdita, in protocloruro.

In media i minerali d'America sono poveri, e non contengono più di 0,0015 a 0,0016 d'argento. Le officine sono alcune al Messico, altre al Perù: il metodo di lavoro vi è il medesimo. La parte di minerale che è più ricca si lavora per fusione, ma essa è la meno abbondante: i $^5/_7$ dell'argento provenienti dalle miniere americane si estraggono col mezzo dell'amalgamazione.

§ **1947**. — Come a compimento della esposizione dei metodi coi quali si estrae l'argento porremo in questo luogo un breve cenno dei procedimenti più recentemente immaginati coi quali si cercò di ridurre a semplicità il trattamento metallurgico dei minerali di rame ed argento, e di quelli che più complessi contengono parecchi solfuri metallici insieme ad arsenico, antimonio, ecc.

§ **1948. — Trattamento delle metalline ramifere ed argentifere.** — Il sig. Augustin di Eitleben immaginò un procedimento di estrazione dell'argento dalle metalline ramose argentifere, il quale alquanto

(1) Dobbiamo qui rammentare che il cloruro di sodio lasciato in contatto coll'argento metallico, e coll'aria in presenza dell'acqua, si converte in soda caustica, poi in carbonato di soda, mentre l'argento si fa cloruro (§ 1150). Il sale marino pertanto che si adopera nel preparare il minerale americano deve avere azione sull'argento nativo del medesimo minerale, e convertirlo in cloruro d'argento, che poi reagisce sul mercurio, con produzione di cloruro di mercurio e di amalgama di argento.

modificato dal sig. Ziervogel ricevette applicazione nelle officine di Gottesbelohnung presso Hettstedt, e che risulta dalle seguenti operazioni.

La metallina argentifera (1) è ridotta in polvere tanto sottile quanto si può, col mezzo di peste, di macine e di setacci: essa è quindi sottoposta a torrefazione senza addizione di materia di sorta, prima a bassa temperatura perchè non si aggrumi, quindi a forte calore. Quando la metallina è giunta al calore rosso vi si getta sopra 2 % di sale marino, con cui si mescola con un riavolo; è d'uopo rimestare la massa continuamente finchè si giunga ad ottenere uno svolgimento di schietto odore di cloro. La materia ancor calda è portata entro tini di lisciviazione in legno, nei quali la si sottopone ad una lavatura con una soluzione di sale marino bollente preparata in una caldaia di piombo: un certo grado di concentrazione, e la temperatura della bollizione, sono condizioni necessarie per la buona riuscita della operazione (2). La lisciviazione si continua fintantochè versando una gocciola del liquido sopra una laminetta di rame non si scorge più formarvisi deposito d'argento. Una tale lisciviazione può farsi metodicamente in modo da ottenere soluzioni ricche di cloruro d'argento; la soluzione infatti di sale marino discioglie dalla metallina, preparata come dicemmo, il cloruro d'argento. La metallina riesce privata, per dir così, interamente d'argento, e disposta ad essere lavorata per convertirsi in rame nero.

La soluzione argentifera si conduce entro un tino in cui si trova rame in granaglia; in contatto di questo metallo il cloruro d'argento si scompone, sicchè ottiensi argento precipitato e ridotto, e cloruro di rame nel liquido. L'argento raccolto si fonde e si affina. La soluzione di cloruro di rame si conduce a reagire con ferro metallico, onde emerge rame di cementazione, che serve a nuova precipitazione

(1) Si sottopone a tale lavoro la metallina ricca di rame, o metallina concentrata, quale si prepara per essere lavorata in rame nero.

(2) I tini di lisciviazione sono alquanto conici, la parte del fondo più stretta che la bocca; sul fondo sta una crociera di legno, e sovr'essa un falso fondo traforato, su cui si colloca una tela fortemente tesa: sotto il falso-fondo v'ha uno zippolo pel quale si spilla la soluzione che lisciviò la materia torrefatta, e che passò attraverso alla tela come per un filtro. Sulla tela si pone una graticella di vimini, e sovr'essa si carica la metallina preparata (1 quintale), che poi si ricopre di un secondo falso-fondo traforato, su cui si fa cadere la soluzione di sale marino.

d'argento. Il liquido contiene dopo questa reazione, cloruro di ferro, cloruro di sodio e solfato di soda. Abbandonato all'aria dà un sedimento di solfato basico di ferro, poi evaporato convenientemente fornisce solfato di soda. Le acque madri contenenti pressochè unicamente sale marino sono impiegate a nuove lisciviazioni.

Questo metodo di lavoro si adatta specialmente alle metalline non piombifere: la presenza del piombo rende difficile la torrefazione, giacchè dà alla metallina una grande tendenza a struggersi pel calore; inoltre nella calcinazione col sale marino il piombo si riduce esso pure a cloruro, che si discioglie insieme al cloruro d'argento, e sarebbe scomposto dal rame; onde l'argento riesce piombifero: se non che col raffreddamento delle soluzioni ottenute colla lisciviazione, la massima parte del cloruro di piombo si precipita come sale poco solubile.

Eguale inconveniente cagiona la presenza del bismuto.

La teoria di questo procedimento è evidentemente analoga a quella dell'amalgamazione americana. La metallina, se torrefatta a temperatura elevata assai, non contiene che ossidi di rame e ferro, ed argento metallico; questo per la calcinazione col sale marino si converte in cloruro, e si rende solubile nella soluzione di cloruro di sodio. Probabile è tuttavia che nella metallina torrefatta rimanga alquanto solfato di rame non iscomposto, il quale poi reagendo col cloruro di sodio si cangi in cloruro, poi a sua volta operi sull'argento e lo converta in cloruro (1).

§ **1949**. — Un metodo analogo al descritto è seguìto alle miniere di Mulden a Freyberg. Le metalline che vi si lavorano contengono da 50 a 70 % di rame, da 8 a 15 % di piombo, e da 0,20 a 0,45 d'argento. Esse sono peste, quindi setacciate e torrefatte. La torrefazione

(1) *Technologiste* 1850, pag. 561. — Da esperienze eseguite a Lamotte presso Ciamberì risulterebbe che questo procedimento è applicabile al trattamento del rame grigio argentifero: 600 chil. di questo minerale ridotto a slicco si bagnarono con una soluzione di 60 chil. di sale marino, quindi si sottoposero a torrefazione; la materia calcinata si lisciviò: il liquido conteneva cloruro di rame, che se ne separò per cementazione sul ferro. Il residuo lisciviato fu seccato sul suolo d'un forno a riverbero, poi caldo si gettò in soluzione di sale marino, scaldata a +60° o +80°, a cui erasi aggiunto alquanto acido solforico; si eseguirono altre lavature con acqua salsa, poi con acqua pura; i liquidi di lisciviazione riuniti, portati a reagire con rame metallico, diedero argento ridotto. Le materie residue non contenevano più che 0,00007 del loro peso d'argento.

si fa entro un forno a riverbero a due compartimenti l'uno all'altro sovrapposti: essa dura 4 ore nel primo e 4 ore nel secondo; in quello la temperatura dev'essere moderatissima, più forte essa è nel secondo: ogni carica è di 150 a 175 chil. La materia è torrefatta a giusto segno quando una porzione presa per prova, lavata con acqua, dà una soluzione azzurra schietta, senza indizio di verde (solfato di ferro), la quale con addizione di alquanto sale marino dà un precipitato di cloruro d'argento. Per la torrefazione di 50 quintali di metallina si consumano da 3800 a 5000 chil. di carbone fossile. La metallina torrefatta è passata al setaccio. La parte più grossa è sottoposta a nuova triturazione: adoprausi a tal uso macine di pietra granitica. La parte più sottile (farina) è ancora torrefatta per 2 $^1/_2$ a 3 ore, sul suolo del compartimento inferiore del forno accennato; la carica è di 150 chil. Alla farina torrefatta si aggiunge una proporzione di 4 ad 8 % di sale marino. Varia la quantità del sale col variare della proporzione del piombo, e cresce o scema con essa. Una terza torrefazione a temperatura più elevata (al calore rosso) serve a determinare l'intima reazione tra il sale e la metallina; essa dura da 1 $^1/_2$ a 2 ore. Per 50 quintali di materia si consumano da 2550 a 3000 chil. di combustibile. Dopo questa torrefazione la metallina è lisciviata; questa operazione si fa entro tini di legno a doppio fondo e con filtro in tela. In questa officina si adottò nel metodo di lisciviare sotto una pressione d'una colonna di liquido alta 3 metri: adoprasi per lavare la materia torrefatta dapprima acqua pura, poi una soluzione di sale marino contenente da 20 a 25 % di sale, e calda a +25° o +30°. Nei tini s'introduce la metallina preparata, raffreddata a +150°. La carica d'un tino è di quintali 4 $^1/_2$. Nella lisciviazione si adopera acqua pura e calda che esporta le materie solubili (solfato di soda, cloruro di sodio, ecc.). Dopo questa prima lisciviazione, che dura 4 o 5 ore, si procede alla seconda con soluzione di sale marino e sotto la pressione accennata: per 3 tini s'impiegano in un'ora 30 ettolitri di soluzione. Le acque di lavatura ed il liscivio salso si conducono in recipienti contenenti rame, nei quali si precipita l'argento; da questi passano in altri vasi contenenti ferro, nei quali si precipita il rame. L'argento è fuso in un forno a riverbero; il rame di cementazione è portato nuovamente nei vasi, nei quali si precipita l'argento (1).

(1) *Technologiste* 1856, p. 565. Memoria del sig. Kocubey.

§ **1950**. — Il procedimento che abbiamo descritto, applicato nel 1844 nelle officine di Gottesbelohnung, venne più tardi (1848) modificato nel seguente modo dallo stesso signor Ziervogel. La metallina argentifera è torrefatta due a tre volte in un forno a riverbero, finchè essa abbia una ricchezza di 60 % di rame e da 0,00375 a 0,00465 di argento: essa si purifica con queste ripetute torrefazioni per eliminazione di materie che nuocerebbero nel progresso della operazione. La metallina è quindi triturata e sottilmente polverizzata, quindi torrefatta in un forno a due compartimenti sovrapposti l'uno all'altro (1). La prima torrefazione si fa nel compartimento superiore a bassa temperatura, la materia si fa quindi cadere sul suolo del compartimento inferiore, e quivi è più fortemente riscaldata pel contatto diretto della fiamma. È d'uopo evitare che la metallina polverizzata si aggrumi. La torrefazione così condotta ha per effetto, 1° che si convertono in solfato una parte del rame, una parte del ferro e tutto l'argento; 2° che i solfati di ferro e di rame si scompongono in gran parte, mentre il solfato d'argento rimane inalterato. Per una carica di 2 quintali si ottiene il risultamento summenzionato quando la calcinazione si faccia per 4 ore nel compartimento superiore e per altrettanto nell'inferiore. La materia calcinata è passata al setaccio; la parte più fina è lisciviata con acqua bollente, la quale discioglie il solfato d'argento. Il liquido ottenuto è condotto a reagire sopra lastre di rame, sulle quali si depone l'argento ridotto; questo si lava, si conforma in masse sferiche, che si fondono in un forno a riverbero, e danno un argento al titolo di $^{470}/_{1000}$.

7 forni a torrefazione, 8 tini di lavatura e 14 di precipitazione dell'argento, bastano a trattare annualmente 15000 quintali di metalline argentifere. La perdita in argento non ascende che ad 8 %. I residui lisciviati si trattano per l'estrazione del rame: questo non contiene più che da 0,00035 a 0,00040 d'argento (2).

§ **1951**. — Il metodo accennato, che si commenda certamente per l'eleganza e la facilità dell'esecuzione, esige (secondo le osservazioni

(1) Abbiamo data la figura di un forno di tale costruzione al § 1943.

(2) Vedi la Memoria del sig. Kudernatsch, *Technologiste* 1854, p. 292.

I metodi di Ziervogel che abbiamo descritto nei precedenti paragrafi vennero in questi ultimi tempi introdotti nel Messico in sostituzione a quello antico di amalgamazione. — *Technologiste* 1847, p. 387.

del sig. Kerl) che la metallina sia ricca di rame e pura. La presenza dell'antimonio è di ostacolo alla felice riuscita di tal metodo d'estrazione, giacchè l'acido antimonico unendosi all'ossido d'argento il converte in antimoniato cui l'acqua più non discioglie, onde perdita d'argento, e per soprappiù presenza d'antimonio e d'argento nel rame residuo. Per queste ragioni il sig. Markus pensò di ricorrere al metodo seguente. La metallina ramosa che si suppone antimonifera ed arsenifera si torrefà, ridotta in polvere sottile, in modo che l'aria la lambisca; la durata del lavoro e la temperatura si regolano in modo che mentre l'arsenico convertito in acido arsenioso e l'antimonio si volatilizzano, formansi tuttavia e non si scompongono i solfati metallici, specialmente quelli d'argento e di rame. L'antimoniato d'argento è scomposto dall'acido solforico. La materia torrefatta è lavata ancor calda con acqua acidulata d'acido solforico, condizione questa per cui il solfato basico d'argento che avrebbe potuto formarsi si rende solubile. Oltrecciò il solfato di sesquiossido di ferro che si discioglie nell'acqua reagisce sulla piccola quantità d'argento che ha potuto ridursi durante la calcinazione, e convertendosi in solfato di protossido di ferro, lo discioglie in solfato d'argento (1). Il liquido ottenuto per lisciviazione, e contenente i solfati di ferro, di rame, d'argento, è trattato con soluzione di cloruro di sodio, che ne precipita l'argento in cloruro; poi, separato il precipitato d'argento, è condotto a reagire sopra ferro metallico che ne toglie il rame (rame di cementazione); il liquido che è superstite ritiene solfato di ferro che si ricava colla cristallizzazione. Se la metallina proviene da minerale ramoso contenente blenda, l'acqua acidula con cui si liscivia la materia torrefatta ne esporta solfato di zinco (2).

§ **1952**. — **Estrazione dell'argento dai minerali ramiferi.** — Il sig. Trueman di Swansea propose per questo oggetto di torrefare i

(1) L'ossidazione dell'argento mercè il solfato di sesquiossido di ferro è un fatto: non pensiamo tuttavia che qui possa aver grande influenza. Colla bollizione l'argento metallico si discioglie in solfato, mentre il solfato di sesquiossido di ferro si muta in solfato di protossido; ma quando la soluzione si raffredda, l'argento nuovamente si precipita ridotto, mentre si ripristina solfato di sesquiossido di ferro. Forse in questo fatto si troverebbe il germe di trattamento metallurgico di materie argentifere, applicabile ad alcuni casi speciali.

(2) Vedi la Memoria del sig. Markus, *Technologiste* 1858, p. 405.

minerali ramiferi ed argentiferi, poi trattarli con un acido: egli commenda tanto l'acido solforico quanto il cloridrico od il nitrico. Se il minerale torrefatto si tratta con acido solforico, quindi si liscivia con acqua a freddo, sciogliesi dapprima il solfato di rame, da cui puossi estrarre il rame metallico o precipitarne l'ossido: il solfato d'argento come meno solubile si estrae in una seconda lisciviazione che si eseguisce con acqua bollente. Se il minerale è stannifero, il residuo delle due lisciviazioni trattato con soluzione d'un alcali caustico (soda o potassa) fornisce stannato.

Coll'acido cloridrico il minerale torrefatto fornisce cloruro di rame e cloruro d'argento: il primo si estrae tosto siccome solubile; il cloruro d'argento si ricava col mezzo d'una lisciviazione con soluzione bollente di cloruro di sodio.

Se il minerale torrefatto si tratta con acido nitrico si ottiene una soluzione di nitrato di rame e di nitrato d'argento, da cui l'argento si estrae precipitandolo con soluzione di cloruro di sodio; il rame si precipita poi allo stato d'ossido (colla potassa o colla soda). Le acque residue evaporate forniscono nitrato di potassa o di soda (1). Di questi procedimenti ciascuno comprende la ragione chimica; quanto alla convenienza del porli in pratica, evidentemente essa dipende dalle condizioni nelle quali trovasi l'officina. Uno stabilimento in cui si lavorassero minerali argentiferi e ramiferi solforati potrebbe senza grande difficoltà procurarsi l'acido solforico, traendo partito dell'acido solforoso che accompagna la torrefazione del minerale.

§ **1953**. — Abbiamo già accennato il metodo proposto pel trattamento dei minerali ramiferi dal signor Häbner e da lui praticato in un'officina di Toscana, il quale consiste nel torrefare il minerale dapprima di per sè, poi con sale marino, e nel trattare il prodotto calcinato con acqua acidulata, con acido solforico o cloridrico, con che il rame si discioglie allo stato di cloruro o di solfato. Se il minerale è argentifero, si otterrà cloruro d'argento che rimarrà nel residuo insolubile nell'acqua acidulata, e potrà esserne ricavato con soluzione di cloruro di sodio, ecc. (§ 1859).

§ **1954**. — Da ultimo facciam menzione d'un procedimento misto, del sig. Patera, il quale si applicò particolarmente al trattamento dei minerali di Joachimsthal, contenenti in media 2 $1/2$ per 100 d'argento

(1) *Technologiste* 1855, p. 631.

e da 5 a 10 per 100 di niccolo e cobalto, insieme a quantità notevole di arsenico. L'argento vi è specialmente allo stato di *argento rosso*. Il trattamento del signor Patera si riassume nelle seguenti operazioni.

Torrefazione del minerale in un forno a riverbero munito di camera di condensazione; in questa si raccolgono particelle di minerale ed arsenico sublimato. La torrefazione si fa con iniezione di vapore acquoso che si lancia sul minerale incandescente. Il niccolo ed il cobalto restano nel minerale allo stato d'arseniato: l'argento vi resta allo stato metallico.

Dissoluzione. Il minerale torrefatto è trattato a +40° con acido solforico debole. Si disciolgono in gran parte il niccolo ed il cobalto. Il residuo ritiene l'argento con alquanto niccolo e cobalto. Lo si tratta con acido nitrico, il quale discioglie per intero l'argento e quel tanto di niccolo e cobalto che non si disciolse nell'acido solforico. Dalla soluzione (contenente altresì alquanto ferro ed alquanto acido arsenico) si precipita l'argento con soluzione di cloruro di sodio. Restano nel liquido il niccolo ed il cobalto: come da questo e dalla soluzione solforica si separino il niccolo ed il cobalto, e questi s'isolino l'uno dall'altro, già dicemmo a § 1775 (1).

§ **1955. — Determinazione dell'argento nelle analisi.** — Nelle operazioni analitiche l'argento si determina allo stato metallico, ovvero convertito in un composto insolubile, quali sono il solfuro, il cloruro, il cianuro d'argento.

Convertonsi in argento metallico per la calcinazione in contatto coll'aria il carbonato, l'ossalato d'argento, ed in genere i sali di questo metallo che sono formati da un acido organico. La calcinazione si eseguisce in un crogiuolino di porcellana: l'aria debbe affluire all'argento che si riduce, affinchè non rimangano con esso residui carbonosi. L'ossido d'argento, che in alcuni casi si precipita dalle dissoluzioni, calcinato, si riduce esso pure in argento metallico.

L'acido solfidrico precipita interamente l'argento dalle sue soluzioni in presenza degli acidi, come pure dai liquidi alcalini e neutri. Una corrente d'acido solfidrico condotta a gorgogliare in soluzione di un sale d'argento, o l'addizione d'acqua idrosolforata, sono i mezzi che a tal uopo si adoprano.

(1) *Technologiste* 1856, p. 401.

Il solfuro, insolubile, si raccoglie e si lava su d'un filtro pesato, poi si pesa con questo dopo essiccamento a +100°. La lavatura vuol essere sollecita, e quanto è possibile fuori del contatto dell'aria: 100 di solfuro d'argento AgS rappresentano 87,10 d'argento metallico. In questa determinazione puossi incorrere in errore quando, o per l'azione dell'ossigeno atmosferico, o per un'altra influenza ossidante siasi precipitato solfo libero insieme al solfuro. Se di ciò si abbia sospetto, converrà trattare il solfuro con acido nitrico puro e concentrato, il quale ossiderà l'argento convertendolo in nitrato, ed opererà sul solfo, ossidandone una parte, isolandone un'altra, la quale resiste all'ossidazione e prende un colore giallo schietto. Il liquido acido conterrà l'argento (nitrato e solfato) che si precipiterà in cloruro, siccome siamo per dire.

Comodo e preciso metodo di determinazione dell'argento è quello in cui lo si precipita dalle sue soluzioni saline in cloruro, col mezzo dell'acido cloridrico. La soluzione del sale d'argento s'introduce in un palloncino a collo lungo e stretto, e vi si aggiunge alquanto acido nitrico, con cui essa si scalda fino a +60° incirca: mentre essa è calda vi si aggiunge acido cloridrico, finchè più non si produca precipitato. Chiudesi il pallone con un turacciolo, poi si scuote il liquido per qualche tempo, affinchè il cloruro d'argento si riunisca e si agglomeri; provasi con una gocciola d'acido cloridrico, se il liquido contenga ancora argento da precipitarsi: quando si riconosce compiuta la precipitazione si procede a raccogliere su d'un filtro il precipitato ed a lavarlo accuratamente. Il filtro si secca, poi se ne stacca il precipitato con precauzione, e si fa cadere in un crogiuolino di porcellana; il filtro secco si brucia separatamente, e le sue ceneri si aggiungono al cloruro contenuto nel crogiuolo; questo poi si scalda moderatamente finchè il cloruro d'argento cominci a mostrare indizii di fusione. Si pesa allora il crogiuolo; dal peso del cloruro d'argento si deduce quello dell'argento metallico, giacchè 100 di cloruro rappresentano 75,29 d'argento. Potendo avvenire che una piccola parte del cloruro si scomponga e si riduca per la calcinazione in contatto colla materia del filtro, gioverà, dopo l'abbruciamento di questo, aggiungere alla materia raccolta nel crogiuolo una gocciola d'acido nitrico, poi una d'acido cloridrico. Si ha allora certezza d'aver tutto l'argento trasformato in cloruro. A vece di filtrare il liquido, si può procedere per decantazione, la quale, attesa la notevole densità del

cloruro, si eseguisce senza difficoltà; dopo la lavatura, si fa cadere il cloruro in un crogiuolino di porcellana, poi si separa l'acqua, e si secca compiutamente il cloruro, che, come dicemmo, si pesa (1).

Quando si volesse dopo la precipitazione del cloruro determinare l'argento allo stato metallico, si potrà ciò eseguire introducendolo in una boccia di vetro A (fig. 619) soffiata nel tubo *ab*, di cui si conosca



Fig. 611

il peso, e che si scalderà moderatamente colla fiamma d'una lampada a spirito in una corrente di gas idrogeno, seccato facendolo passare per un tubo contenente cotone cardato e cloruro di calcio. Sotto l'azione del calore avrà luogo la riduzione dell'argento; quando cessano di svolgersi vapori d'acido cloridrico dall'estremo *b* si lascia freddare la boccetta, continuando lenta la corrente d'idrogeno. La boccetta, staccata dall'apparecchio e lasciata a sè per qualche istante in posizione inclinata perchè all'idrogeno si sostituisca l'aria atmosferica, si pesa, e sottraendo il peso della boccetta vuota si ha quello dell'argento.

Invece di precipitare l'argento allo stato di cloruro, lo si può precipitare in cianuro. Perciò alla dissoluzione d'argento neutra od acida che sia, si aggiunge soluzione di cianuro di potassio, la quale comincia dal precipitare l'argento, poi ridiscioglie il cianuro: fattosi limpido il liquido, vi si aggiunge acido nitrico in lieve eccesso, e si scalda blandamente il miscuglio. Il cianuro d'argento si raccoglie su di

(1) Per distaccare il cloruro d'argento dal crogiuolo vi si versa sopra alquanta acqua acidulata con acido cloridrico o solforico, e sul cloruro si pone alquanto zinco o ferro. La reazione ha luogo con formazione di solfato o cloruro di ferro o zinco, e con riduzione dell'argento.

un filtro, si lava, e seccato a +100° si pesa: 100 di cianuro d'argento rappresentano 80,60 d'argento metallico.

§ **1956**. — Le reazioni che abbiamo indicate, la solubilità cioè dell'argento di disciogliersi nell'acido nitrico, d'essere precipitato per intero dall'acido solfidrico e dall'acido cloridrico, danno il mezzo opportuno con cui separare l'argento dai metalli che possono accompagnarlo. Dal piombo (cui precipita in cloruro poco solubile l'acido cloridrico) si separa bene l'argento col mezzo dell'acido solforico, il quale forma coll'ossido di piombo solfato insolubile, mentre produce coll'ossido di argento un solfato solubile in molt'acqua bollente. Meglio tuttavia riesce la separazione dei due metalli col metodo seguente: disciolti i due metalli nell'acido nitrico, si precipitano ambidue in carbonato con un legger eccesso di carbonato di soda, poi vi si aggiunge una soluzione di cianuro di potassio; si scalda il miscuglio; il carbonato d'argento si ridiscioglie nel cianuro di potassio, mentre insolubile vi rimane il carbonato di piombo. Colla filtrazione si separa la soluzione argentifera, da cui si precipita l'argento in cianuro col mezzo dell'acido nitrico, siccome abbiam detto precedentemente.

Quando abbiasi una mescolanza di nitrato di biossido di mercurio e di nitrato d'argento, si potrà coll'acido cloridrico precipitare interamente l'argento in cloruro: il mercurio rimarrà nel liquido; se per l'incontro si trovasse il mercurio allo stato di nitrato di protossido, l'acido cloridrico precipiterebbe cloruro d'argento insieme a protocloruro di mercurio: per isolare il cloruro d'argento lo si farà reagire con alquanto acido nitrico e con addizione di poco acido cloridrico; la reazione avrà per effetto che il protocloruro di mercurio si cangerà in bicloruro solubile; il residuo sarà di pretto cloruro di argento.

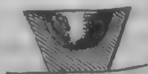
§ **1957**. — **Saggio di un piombo argentifero. Determinazione dell'argento.** — Al § 1807 abbiamo già detto come si determini la proporzione di piombo contenuta in un minerale piombifero; ora, poichè spesso i minerali in discorso sono argentiferi, così per lo più giova compiere il saggio sottoponendo il piombo ottenuto ad una speciale ricerca, diretta a determinare la sua ricchezza in argento. A tale oggetto si ricorre ad una operazione, la quale dicesi *di coppellazione*, e che, identica nel principio su cui si fonda, differisce tuttavia nella forma dalla coppellazione che descrivemmo al § 1932.

Per questo saggio il piombo argentifero è fuso sopra un piccolo

recipiente poroso che dicesi *coppella*: la fusione si fa in contatto dell'aria, sicchè il piombo si ossidi; la temperatura dev'essere sufficiente perchè il litargirio a misura che si forma si faccia liquido: in tal condizione di cose il litargirio è assorbito e penetra nella coppella; resta su questo un bottoncino d'argento più o meno ragguardevole secondo la ricchezza del piombo coppellato. Si aggiunga che il piombo ossidandosi facilita altresì l'ossidazione dei metalli stranieri che possono accompagnarlo; gli ossidi vengono col litargirio assorbiti dalla coppella.

Le figure 612 e 613 mostrano la forma che si dà alle coppelle; per prepararle usansi le ceneri d'ossa bruciate e calcinate in guisa che in esse si distrugga il tessuto organico e si bruci tutto il carbonio; le ossa bruciate a dovere, e perfettamente bianche, si polverizzano in un mortaio di ferro; la polvere è setacciata: se essa conservasse una tinta grigia o nerastra indicante la presenza di una certa quantità di carbone, sarebbe d'uopo impastarla con acqua, formarne pani della grossezza del pugno, lasciar seccar questi all'aria, quindi calcinarli per alcune ore in un forno a riverbero. Le ceneri d'ossa in tal modo acquistano una schietta bianchezza. Nel preparare le ceneri d'ossa è necessario evitare scrupolosamente che ad esse si mescano le ceneri del combustibile. Dopo la seconda calcinazione si pestano nuovamente e si setacciano; poi si lavano con acqua bollente per estrarne quanto esse possono contenere di sali solubili, quindi si seccano, si pestano ancora e si fanno passare per un setaccio di seta. La polvere non debb'essere nè troppo sottile, nè grossolana: nel primo caso le coppelle riuscirebbero facili a fendersi pel calore, nel secondo esse sarebbero troppo porose, ed insieme al litargirio assorbirebbero altresì una parte sensibile dell'argento.


Fig. 612


Fig. 613

Per confezionare le coppelle si adopera uno stampo o matrice, in bronzo od in acciaio, *a* (fig. 614), la cui cavità rappresenta un cono tronco delle dimensioni che dar si vuole alla coppella; ponsi la matrice sopra una tavola ben soda, ed orizzontale, e si riempie di ceneri d'ossa preparate siccome dicemmo, ed inumidite con acqua a segno da dar loro tal coerenza che comprimendone alquanto nella mano esse vi si

agglomerino (1). Se ne riempie pertanto la matrice fino all'orlo, comprimendovele col pollice della mano, e badando a che esse siano dappertutto egualmente sode e compresse. Sulle ceneri così collocate si applica ora il punzone B munito di manubrio di legno o di ferro *b*, e d'una testa *c* di bronzo o di ferro tornita in guisa che i suoi orli combacino esattamente cogli orli della matrice e la faccia arrotondata a modo di calotta sferica *d* si trovi esattamente nel centro della coppella: tiensi il punzone in posizione verticale colla mano sinistra, poi sul suo calcio si battono alcuni colpi dapprima dolcemente, poi con forza, usando a tal uopo un piccol maglio di legno o di ferro. Con ciò le ceneri contenute nella matrice si addensano, e prendono esattamente in incavo la forma del punzone (2). Per estrarre la coppella si pone sulla tavola su cui si lavora un dischetto di legno o di metallo *e*, di diametro alquanto minore di quello del fondo della coppella, alto alcuni millimetri, e sovr'esso si colloca la matrice, badando a che il centro di questa corrisponda esattamente al centro del disco, sovra cui essa si comprime. Per tal modo la coppella viene spinta dal basso in alto, e si stacca dalle pareti della matrice, e puossi facilmente estrarnela senza che venga a soffrir guasto. Le coppelle vogliono essere seccate lentamente: il meglio è lasciarle per lungo tempo in luogo asciutto dove l'aria circoli liberamente.

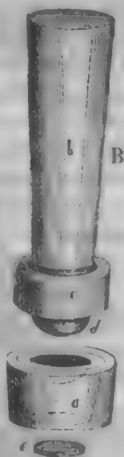


Fig. 614

Si fanno coppelle di varie dimensioni, proporzionate alla quantità di piombo che con esse si debbe coppellare: in generale si ritenga

(1) Taluno consiglia di bagnare la cenere d'ossa con debolissima soluzione di carbonato di potassa; tal altro di adoperare a tal uso un liquido acescente, come birra inacidita: l'una e l'altra sostanza danno maggior coesione alla ceneri d'ossa, e maggior solidità alla coppella.

(2) Giova che il corpo della coppella si faccia con ceneri setacciate, e che la parte sua superiore, la quale deve ricevere la materia da coppellarsi, si faccia con ceneri più fine, preparate cioè per levigazione. Ciò non presenta difficoltà, bastando all'intento che la matrice non si riempisca interamente di ceneri setacciate, e la carica si compia con ceneri levigate.

che una coppella può assorbire un peso eguale al suo di litargirio. Sarà pertanto facile, potendo disporre di coppelle di vario peso (da 14 a 90 gr. incirca), il trovare quella che sia proporzionata al peso del piombo argentifero da coppellarsi.

§ **1958**. — Il forno in cui si eseguisce la coppellazione è rappresentato dalle figure 615 e 616. La prima rappresenta l'esterno del



Fig. 615



Fig. 616

forno, la seconda lo spaccato. Esso è formato di due parti cilindriche sovrapposte l'una all'altra, e sormontate da un capitello emisferico che si termina in un camino M, per cui esce la fiamma del combustibile. È collocato il forno sopra due mattoni che lo tengano alquanto alto dal piano su cui esso è stabilito, affinchè l'aria possa liberamente affluire alla graticola B ad alimentare la combustione. La parte più essenziale di cosiffatto forno è la muffola A di cui mostra lo spaccato la figura 616 e che meglio si vede rappresentata nella figura 617: essa è una cassa semicilindrica fatta con ottima terra refrattaria, chiusa ad uno de' suoi estremi, aperta dall'altro; sul basso della sua

parete convessa sono praticate per lo più alcune fessure, per le quali si può determinare nella sua cavità una corrente d'aria. La muffola è collocata nel forno in guisa che tutta venga circondata di combustibile; la sua parte posteriore è sorretta da un mattone di terra refrattaria che all'uopo si può rimuovere, come avviene quando vuolsi sostituire una muffola nuova ad una che già è guasta ed inservibile: anteriormente gli orli della sua parte aperta combaciano esattamente cogli orli dell'apertura D del forno, ed è sorretta alla sua parte inferiore da un orlo sporgente: la commessura è lutata con argilla. L'apertura D è provveduta d'un otturatore mobile E, col cui mezzo si può chiudere più o meno, od anche compiutamente, la bocca della muffola, a moderarvi convenientemente la corrente dell'aria. La parte superiore del forno G, è quella in cui s'introduce il combustibile; a tal uopo serve l'apertura F, che può essa pure chiudersi con un otturatore C.

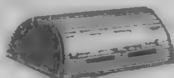


Fig. 617

Scorgesi dall'ispezione della figura 616 che la muffola è circondata da combustibile il quale arde mercè l'aria che gli è fornita tanto dallo spazio libero che è sotto alla graticola (ceneraio) quanto dall'apertura H: il tirante si fa pure per le aperture *oo*, le quali forniscono aria al combustibile posto sopra la muffola (1). Si scorge ancora essere il camino M provveduto di un piano orizzontale N munito d'una specie di corona; su questo piano si pongono le coppelle a scaldarsi e seccare prima che s'introducano nella muffola. Quando pertanto abbiasi a fare il saggio del piombo argentifero ottenuto da un minerale di piombo si comincerà dal porre in fuoco il forno; alcuni carboni accesi si collocano sopra la graticola, poi si riempie il forno di carbone (2), il quale ben tosto si accende. Tengonsi chiuse coi loro

(1) Giova che il ceneraio sia costrutto in modo che la corrente d'aria vi si possa acconciamente regolare.

(2) Usasi per lo più il carbone vegetale misto con coke, ovvero solo coke, il quale tuttavia ha spesso l'inconveniente di dare ceneri abbondanti, le quali ostruiscono la graticola, e rendono stentato il passaggio dell'aria. Si aggiunga che spesso il coke contiene una notevole proporzione di solfo: in questo caso la graticola, se è di ferro, viene prontamente corrosa: per questa ragione fannosi sovente le graticole dei forni a coppella d'una spessa lastra di terra refrattaria, traforata da buchi numerosi. Cotali graticole si rompono facilmente, e sono difficili a sgombrarsi dalle ceneri.

otturatori le aperture D ed F. La muffola va scaldandosi gradatamente finchè giunge al rosso vivo. Durante il riscaldamento del forno si pone sul piano N la coppella e vi si tiene per qualche tempo, finchè bene asciutta e già calda s'introduca nella muffola, che tosto si chiude. Quivi essa si porta al rosso vivo; a questo punto prendesi con una lunga molla il bottone di piombo argentifero e si porta nel cavo della coppella, e vi si adagia con delicatezza perchè questa non si guasti. Il piombo entra ben tosto in fusione, poi si copre di un velo sottile di litargirio: giova in questo periodo tener quasi chiusa la bocca della muffola, perchè la massa metallica fusa giunga a tal temperatura che il litargirio si faccia liquido e venga assorbito dalla coppella: il qual fenomeno non tarda a mostrarsi; il piombo allora quasi ad un tratto si sgombra dall'ossido che lo copriva, o, come dicesi, si scopre. Da questo momento l'ossidazione del piombo progredisce regolarmente; alcuni fumi d'ossido di piombo si sollevano dalla coppella, e sono trascinati per le fessure della muffola nell'area del forno (1). Il volume del bottone metallico va scemando mano mano che il piombo si ossida e si assorbe dalla coppella; finalmente si giunge a tal segno che poco più rimane di piombo da ossidarsi, ed il bottone prende una forma globulare, come materia liquida che non aderisce alla superficie che la regge; in esso poi scorgesi un movimento di rotazione assai vivo, a cui succedono i colori dell'iride (§ 1952), poi il rapido discoprirsi del bottoncino d'argento, ed il lampo, dopo il quale si afferra la coppella colla medesima molla che servì ad introdurvi il piombo, e si estrae dal forno. Dopo il raffreddamento si stacca il bottone d'argento, si afferra con una tenaglietta, se ne pulisce, se è d'uopo, la faccia che toccava la coppella col mezzo di una spazzolina di filo d'ottone, detta *grattapugia* (*gratte-brosse* dei Francesi), poi si porta sulla bilancia da saggio, e si pesa.

Nei saggi di questa natura ha grande influenza la temperatura a cui si opera: si può fino ad un certo segno giudicare che troppo caldo procede il saggio quando scorgesi il vapore d'ossido di piombo sollevarsi troppo rapidamente verso la volta della muffola; se per lo incontro osservasi il medesimo non sollevarsi che a stento, è segno

(1) Presso parecchi laboratorii di saggi docimastici usansi muffole non munite di fessure: l'aria circola meno liberamente in esse, ed i vapori di litargirio escono per la bocca stessa della muffola.

di non bastante calore. Per quanto abilmente si conducano questi saggi, una porzione dell'argento viene sempre trascinata insieme al litargirio nella coppella, una porzione altresì trovasi dispersa in vapori insieme col vapore di piombo, e questa è tanto più notevole quanto più forte fu il riscaldamento (1).

Pertanto l'indicazione che si deduce dal saggio descritto è sempre alquanto al dissotto del vero; essa tuttavia può considerarsi come tecnicamente giusta, giacchè le perdite che si avverano nell'esecuzione della coppellazione in piccolo, debbono pure avverarsi nei grandi forni a coppella, nei quali si fa la estrazione dell'argento (§ 1932) (2).

(1) Il forno che abbiamo descritto non ha che piccole dimensioni: la muffola può avervi 20 cent. di lunghezza e 10 di massima altezza: esso è fatto con terra refrattaria di buona qualità, e per soprappiù lo si cerchia con lastre di ferro. La sua forma cilindrica giova al regolare consumarsi del combustibile, ed all'utile impiego del medesimo. Nei laboratorii nei quali si fa lavoro continuato di saggi, la bocca di caricamento si colloca dalla parte diametralmente opposta a quella della bocca della muffola, affinchè l'operatore non venga incomodato da troppo calore; un inserviente è incaricato di aggiunger carbone a misura che il bisogno se ne presenta. Il forno è collocato sotto la cappa d'un camino il cui tirante trascini seco l'acido carbonico ed i vapori di piombo che emanano dalla muffola. Spesso nei laboratorii, nei quali si eseguisce un gran numero di coppellazioni, si costruiscono forni a coppella quadrilateri di grandi dimensioni, i quali in tal caso si fanno con mattoni refrattarii; la muffola di tali forni prende allora maggiori dimensioni (oltre a 30 cent. di lunghezza). Cosiffatti forni debbono collocarsi in uno spaccato di un muro divisorio tra due camere; la costruzione dev'essere così congegnata che l'operatore riesca il meno possibile molestato dall'irradiamento di calore che si fa dalle pareti di cosiffatto forno, il cui lavoro dura spesso 12 ore di seguito. Nei forni quadrilateri l'impiego del calore non è così proficuo come nei forni cilindrici.

(2) Il signor Mene determina l'argento in una galena argentifera col metodo seguente. Discioglie 20 gr. del minerale nell'acido nitrico finchè il solfo separato sia di colore giallo schietto: diluisce il liquido con acqua, e filtra. Al liquido filtrato aggiunge un'eccedenza d'ammoniaca: questa precipita gli ossidi metallici, e ridiscioglie l'ossido d'argento (con esso gli ossidi di rame, niccolo, cobalto, ecc.), non l'ossido di piombo: una seconda filtrazione separa il liquido ammoniacale dagli ossidi non disciolti; satura la soluzione ammoniacale con eccedenza d'acido cloridrico, a cui aggiunse qualche goccia d'acido nitrico, e precipita in tal modo l'argento allo stato di cloruro, cui raccoglie su di un filtro, ecc. — *Technologiste* 1858, p. 145.

§ **1959. — Saggio di una lega d'argento e rame.** — Due procedimenti si seguono pei saggi di queste leghe: l'uno, che dicesi *per via secca*, si eseguisce colla coppellazione; l'altro, che dicesi *per via umida*, in cui la quantità d'argento si deduce dal volume di soluzione di sale marino necessario per precipitare l'argento contenuto in un peso determinato della lega. Diremo brevemente dell'una e dell'altra maniera di operare.

§ **1960.** — Pel saggio delle leghe d'argento e rame da eseguirsi col mezzo della coppellazione è necessario convertire la lega binaria in una ternaria d'argento, rame, e piombo, quindi sottoporla alla coppellazione; il piombo, ossidandosi, determina l'ossidazione del rame che viene col litargirio assorbito dalla coppella.

Perchè l'operazione riesca a buon risultamento torna indispensabile che la proporzione del piombo sia sufficiente per dare la liquidità voluta all'ossido di rame, affinchè questo possa essere assorbito. Se scarseggia il piombo, l'assorbimento non riesce compiuto, ed il bottone d'argento resta inquinato d'ossido di rame o di rame metallico; se troppo abbondi il piombo ottiensi un bottone d'argento puro, ma il cui peso riesce minore del vero, giacchè durando per lungo tempo la coppellazione, una notevole frazione d'argento si disperde per assorbimento nella coppella, e per volatilizzazione.

La seguente tavola potrà tenersi come sufficiente pei titoli in essa compresi. Pei titoli intermedii si può partire dai numeri espressi nella tavola pel titolo immediatamente superiore ed immediatamente inferiore, e dividere la differenza per 100, aggiungendo alla quantità di piombo indicata pel titolo superiore tanti centesimi della differenza accennata quanti sono i millesimi d'argento in meno che contiene la lega paragonata al titolo superiore (1).

(1) Per rendere più chiaro quanto dicemmo, vogliasi sapere quanto di piombo sia necessario per coppellare un argento al titolo di 830 millesimi: questo titolo è compreso tra 800 e 900, ed è inferiore a quello di 70 millesimi. Pel titolo di 900 la quantità di piombo è di 7; pel titolo di 800 è di 10; la differenza è di 3; dividasi questa differenza per 100, esso sarà di 0,030, che moltiplicata per 70 darà 2,100; aggiungasi questa alla quantità di piombo che si richiederebbe pel saggio del titolo a 900, ossia a gr. 7, e si avrà il numero 9,100 pel titolo di 830.

TAVOLA *delle quantità di piombo necessarie pei saggi delle leghe d'argento e rame per via secca.*

Titolo della lega		Quantità di rame unita all'argento	Quantità di piombo necessaria per la coppellazione
Argento	1000	0	0.3
»	950	50	3
»	900	100	7
»	800	200	10
»	700	300	12
»	600	400	14
»	500	500	
»	400	600	da 16 a 17
»	300	700	da 16 a 17
»	200	800	da 16 a 17
»	100	900	da 16 a 17
»	1	999	da 16 a 17
Rame puro		1000	da 16 a 17

§ **1961**. — A riconoscere approssimativamente il titolo d'una lega d'argento e rame puossi procedere in parecchi modi:

1° Collo esplorarne i caratteri fisici: la lega sarà di titolo tanto più elevato quanto più densa, bianca, duttile, malleabile, facile a limarsi, a battersi, a tagliarsi, e quanto meno essa sarà sonora. I caratteri opposti agli accennati saranno indizio di titolo basso.

2° Se ne prenderà un pezzo e si laminerà, poi si esporrà a blando riscaldamento nella muffola del forno a coppella; la lega prenderà colore tanto più volgente al nero quanto più sarà ricca di rame. I risultati di questo modo di procedere si possono riassumere nel seguente quadro:

Titolo	Caratteri
1000	bianco-smorto
950	bianco-bigio uniforme
900	bianco-bigio smorto, nero sugli orli
880	bigio quasi nero
860	id.
840 e seguenti,	compiutamente nero (1).

(1) Vedi CHAUDET, *l'Art de l'essayeur*. Parigi 1835.

3° Si procederà all'esperienza colla pietra di paragone e con tocchelli fatti di leghe a titolo conosciuto. La pietra di paragone (*pierre de touche* dei Francesi) è una pietra quarzosa colorata in nero da materia carbonosa. A tale uso servono eziandio pietre basaltiche ed alcuni schisti argillosi assai duri. Se sovra una di siffatte pietre si freghi una lega di rame ed argento, questa vi lascerà una traccia, la quale sarà tanto più bianca quanto più sarà predominante l'argento, e per l'incontro avrà tinta tanto più rossa quanto più la lega abbonderà di rame (1).

I tocchelli (*touchaux* dei Francesi) sono verghette di leghe fatte sinteticamente a composizione determinata, unite per lo più insieme a modo di stella, ed in numero di 8, ai titoli di

700 720 740 760 780 800 950 1000.

Si fa pertanto una traccia sulla pietra di paragone colla lega da esplorarsi, poi accanto ad essa si fanno tracce coi tocchelli, e si osserva con quale di queste la prima si trovi eguale per tinta. Questo modo di sperimentare esige molto esercizio: i risultati di questo saggio non sono che approssimativi.

Trattandosi di oggetti lavorati di lega d'argento e rame sarà necessario por mente a ciò, che i lavori d'argento a basso titolo vengono per lo più assoggettati ad imbiancamento (*blanchiment* dei Francesi); ora questa operazione ha per fine di rendere predominante alla superficie dell'oggetto l'argento, togliendone una parte del rame (§ 1158): se pertanto si debba colla pietra di paragone determinare il titolo di una cosiffatta lega imbiancata, gioverà non accontentarsi d'una prima traccia con essa fatta sulla pietra, ma farne colla stessa parte già fregata una seconda, che rappresenti il colore, non della superficie, ma della lega sottostante.

4° Più certo poi e più facile ad eseguirsi sarà il saggio che dicesi *al decimo*, il quale consiste nel prendere gr. 0,100 di lega e coppellarle con 1 gr. di piombo in una piccola coppella, pesando quindi il bottone d'argento ottenuto: moltiplicando per 10 il risultamento di questa operazione, si ha approssimativamente il titolo in millesimi della lega. Questo modo di procedere, come quello del n° 2°, non

(1) Una buona pietra di paragone dev'essere d'un bel nero, ed avere una superficie pulita, ma leggermente granosa, affinchè la traccia del metallo che sovr'essa si strofina rimanga ben manifesta.

sono applicabili che ai casi nei quali si possa staccare dall'oggetto da esaminarsi un pezzo senza guastarlo.

§ **1962**. — Per eseguire il saggio al forno a coppella operasi sopra 1 gr. di lega, se questa abbia titolo compreso tra 1000 ed 800 inclusivamente; pei titoli inferiori pei quali si richieggono maggiori proporzioni di piombo, si opera sopra $^1/_2$ gr.: con ciò si evita l'inconveniente di dover far uso di coppelle troppo voluminose.

Una precauzione torna necessaria ogniqualvolta si abbia da determinare il titolo di una lega che si presenti in masse alquanto voluminose, di staccarne collo scalpello parecchie porzioni in luoghi diversi, giacchè la lega non potrà essere mai omogenea, e dovrassi argomentare del titolo suo dalla media di due o di tre saggi eseguiti sovra le diverse prese accennate.

§ **1963**. — Ponsi nel forno a coppellazione una coppella del peso di 14 gr. incirca (1), e vi si scalda a rosso: si pesa esattamente 1 gr. della lega (supponiamo che abbia titolo superiore a 800), adoperando per tale oggetto una bilancia di grande esattezza. La lega s'involge in un cartoccino di carta. Si pesa d'altra parte la quantità di piombo necessaria alla eliminazione del rame (2): questo si pone sulla coppella ben riscaldata; esso tosto si fonde, poi si ossida e si scopre: tostochè questo fatto si mostra, si afferra colla molla il cartoccino contenente la lega argentifera, e con essa si porta sul bagno di piombo: quivi tosto arde la carta; la lega posta in contatto col piombo si strugge immediatamente; da questo momento s'incomincia la coppellazione; è d'uopo che l'operatore sappia moderare al giusto grado la temperatura del forno: egli si regolerà perciò tanto dal colore della coppella, quanto dal più o meno rapido sollevarsi dei vapori d'ossido di piombo. Sarà facile, se troppo calda sia la muf-

(1) Le coppelle di questo peso hanno 17 millim. d'altezza, 24 millim. di diametro alla loro base, 30 millim. di diametro superiore; la parte loro concava ha 26 millim. di diametro, ed ha 7 millim. di massima profondità.

(2) Il piombo destinato ai saggi dei quali parliamo dev'essere esente d'argento, o, come dicesi, piombo povero. Si riconosce essere tale il piombo prendendone 10 gr. e coppellandoli a parte; in questo sperimento non debbesi ottenere quantità sensibile d'argento, od almeno non più di 1/2 milligr. Quando fosse giocoforza adoperare piombo argentifero, sarebbe necessario determinare la sua ricchezza in argento, e sottrarre dal risultato della coppellazione quel tanto d'argento che si conteneva nella quantità di piombo in essa adoperata.

fola, abbassarne la temperatura, sia chiudendo le aperture per le quali l'aria va ad alimentare la combustione, sia aprendo compiutamente la bocca della muffola rimuovendone l'otturatore, sia introducendo in questa una coppella fredda, sia finalmente portando la coppella in cui si opera verso la bocca della muffola: se per l'incontro il saggio procedesse a troppo bassa temperatura, si ricorrerà a spedienti opposti agli accennati, ed anche si introdurrà nella muffola qualche carbone acceso a poca distanza dalla coppella, la quale verrà tosto portata a conveniente temperatura.

Il saggio ben condotto procede regolarmente, ed a suo tempo mostra punti luminosi che vanno rotando rapidamente sulla superficie del bottone metallico fattosi quasi emisferico, ai quali succedono tosto i colori dell'iride, poi, cessati questi, il lampo ed il rapido solidificarsi dell'argento. A questo punto d'uopo è evitare che il bottone di argento troppo prontamente si raffreddi, e ciò specialmente affine di evitare il fenomeno della vegetazione (*rochage* dei Francesi)(1). Perciò chiudesi tosto la bocca della muffola col suo otturatore, e si lascia il saggio così per due o tre minuti; dopo del che si va allontanando gradatamente la coppella dalla parte calda della muffola; poi quando essa è vicina alla bocca la si pone di costa, così che il bottone riceva ancora alquanto irradiamento di calore che ne renda lento il raffreddamento; e finalmente la si estrae, e si pone a raffreddare fuori del forno. Con una tenaglietta si stacca il bottone d'argento, se ne monda la superficie di contatto colla coppella facendo uso della grattapugia, poi si pesa esattamente.

Il bottone d'argento dev'essere rotondo, bianco, splendente, non avvallato, non rigonfiato o vegetato, staccarsi facilmente dalla coppella. Se mancò il piombo osservasi il bottone aderente alla coppella colorato in nero da ossido di rame; se sul finire il saggio si condusse a bassa temperatura, il bottone si mostra macchiato, specialmente alla base, d'una zona gialla di litargirio non assorbito.

Quando si abbia a fare con una lega a titolo inferiore ad 800, si opererà sopra $^1/_2$ gr.: per avere il titolo in millesimi si moltiplicherà per 2 il risultamento della pesata.

Malgrado le precauzioni che abbiamo accennate, e che l'esperienza dimostrò acconce ad evitare gli errori che potrebbero rendere meno

(1) Abbiamo dato a § 1117 la spiegazione di questo fenomeno.

esatti i risultamenti della coppellazione, tuttavia una perdita in argento riesce inevitabile per le cagioni che abbiamo già accennate di assorbimento operato dalla coppella, e di evaporazione dell'argento. Questa perdita può oscillare (operando su di 1 gr. di lega) da 0,22 a 4,75 per 1000. Varia essa secondo il titolo della lega; ma varia altresì, e notevolmente, secondo la costruzione del forno a coppella, il suo stesso collocamento, la porosità maggiore o minore delle coppelle che si adoprano, ecc. Perciò il saggiatore deve farsi una tavola di correzione, frutto di saggi eseguiti a disegno sopra leghe di composizione conosciuta, con le proporzioni convenienti di piombo, e correggere, col soccorso di detta tavola, i risultamenti ch'egli ottiene nei saggi sopra leghe d'ignota composizione (1).

§ 1964. — **Saggio d'un minerale argentifero e ramifero.** — Abbiamo già detto (§ 1882 e seg.) come per via secca si eseguisca il saggio dei minerali ramiferi. Se questi sono eziandio argentiferi, il bottone di rame che si conseguisce contiene tutto l'argento. In questo caso si determina l'argento col mezzo della coppellazione. Il bottone di rame si fonde in una coppella con 16 volte il suo peso di piombo povero: la coppellazione si conduce colle precauzioni che abbiamo accennate (§ 1958). Eliminato il rame, rimane sulla coppella un bottone d'argento che si pesa.

§ 1965. — **Saggio delle leghe d'argento e rame per via umida.** — Dobbiamo al celebre Gay-Lussac il procedimento d'analisi per via

(1) Poniamo qui una tavola in cui trovansi i titoli reali di leghe di rame ed argento, quelli che si rinvengono colla coppellazione, e la perdita in argento, ossia la correzione che deve apportarsi ai risultati ottenuti, secondo ciò che praticasi nel laboratorio dei saggi della zecca di Parigi.

Titolo vero	Titolo trovato	Correzioni	Titolo vero	Titolo trovato	Correzioni
1000	998,97	1,03	500	495,32	4,68
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95
850	845,85	4,15	350	346,73	3,27
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56
700	695,25	4,75	200	197,47	2,53
650	645,29	4,71	150	148.30	1,70
600	595,32	4,68	100	99,12	0.88
550	545,52	4,68	50	49,56	0,44

umida che siamo per descrivere. Esso è fondato su ciò che l'argento disciolto nell'acido nitrico ne è precipitato interamente da una soluzione di sale marino; che una relazione necessaria di peso, e costante, sta tra la quantità d'argento precipitata e quella del sale precipitante, o di una soluzione che abbia un grado di concentrazione determinato e costante; che perciò dal volume di questa soluzione necessario a precipitare tutto l'argento da un peso determinato di lega argentifera disciolta nell'acido nitrico, si potrà con certezza argomentare della ricchezza in argento posseduta da quella lega.

Pertanto, affine di eseguire questo saggio, preparasi una soluzione di sale marino di tale concentrazione che sotto il volume esatto di 100 cent. cub. sia capace di precipitare esattamente 1 gr. di argento. L'equivalente dell'argento essendo =1350 e quello del sale marino =730, riesce facile il dedurre quanto di quest'ultimo si richiegga per precipitare 1 gr. d'argento risolvendo la proporzione:

$$\overset{Ag}{1350} : \overset{NaCl}{730} :: \overset{Ag}{1 \text{ gr.}} : \overset{NaCl}{x},$$

$$\text{d'onde } x = \frac{730}{1350} \text{ e perciò gr. } 0,5407.$$

Questa quantità di cloruro di sodio dovrebbe sciogliersi in una quantità d'acqua tale che compiuta la soluzione si avessero 100 cent. cub. di liquido. Questo modo di operare va soggetto a più inconvenienti: 1° riesce difficile il pesare con esattezza l'indicata quantità di sale, e gli errori della pesata si riferirebbero ad un peso di materia assai tenue, ed avrebbero troppo grande influenza sul risultamento del saggio; 2° è cosa noiosa di dover purificare il sale marino e conservarlo perfettamente secco; 3° operando in questo modo ogni saggio richiederebbe una pesata.

La purezza del sale non è necessaria, e puossi in sua vece adoperare il sale comune del commercio. Ora, poichè impuro essendo il sale più non puossi prendere per norma il suo equivalente, si procede alla preparazione della soluzione normale nella maniera seguente.

Si fa una soluzione concentrata di sale marino nell'acqua, d'altra parte si discioglie con acido nitrico purissimo 1 gr. d'argento chimicamente puro. Posta questa seconda soluzione in un bicchiere, si riempie di soluzione di sale marino una bomboletta (*burette* dei Francesi) di-

visa in centimetri cubici, la quale versi pel suo piccolo orifizio il liquido in modo che ogni centimetro cubico corrisponda, ad esempio, a 10 gocce: fatta affiorare la soluzione esattamente allo zero della bomboletta, si procede a versarla nel vaso che contiene disciolto l'argento; si agita di quando in quando il miscuglio affine di determinare la precipitazione del cloruro di argento, e nuovamente si aggiunge soluzione di sale finchè si giunga a tal segno che una goccia che ancora se ne infonda non produca più lattescenza nella soluzione d'argento. Ordinariamente una sola esperienza non riesce che approssimativa, ed una seconda si richiede, operando su di un secondo gramma d'argento, e prendendo a norma l'indicazione ottenuta dalla prima precipitazione, e procedendo rapidamente in sul principio, e con massima cautela quando si giunge ad aver quasi interamente precipitato l'argento, per non eccedere il limite neppur d'una gocciola. Supponiamo che la soluzione sia a tal grado di concentrazione, che a precipitare 1 gr. d'argento sia bastato un volume di 75 cent. cub., ciò vuol dire che essa si porterà alla necessaria ricchezza di sale marino quando prendendone 75 volumi vi si aggiungano 25 vol. d'acqua pura; così operando si avranno 100 vol. di soluzione normale (1).

Per eseguire i saggi per via umida con questa soluzione si può procedere nella maniera seguente. Si pesa esattamente 1 gr. della lega d'argento e rame, e si discioglie nell'acido nitrico. La dissoluzione si fa molto opportunamente in un fiasco con turacciolo smerigliato, capace di 300 o 400 cent. cub., in cui si pone l'argento, poi l'acido nitrico, e che si scalda quindi moderatamente a bagnomaria, finchè tutta la lega siasi dileguata (2). Ciò fatto, si riempie di soluzione normale la bomboletta che abbiamo accennata, e con essa si procede a precipitare l'argento: si nota il punto a cui una nuova goccia di soluzione normale non produce più lattescenza; supponiamo che la precipitazione compiuta dell'argento abbia richiesto 85

(1) Trattandosi di preparare grandi quantità di liquido si potranno prendere 75 litri di soluzione concentrata e 25 d'acqua pura. La soluzione contenuta in vaso chiuso si potrà conservare indefinitamente.

(2) Il fiasco si trova, dopo la dissoluzione dell'argento, ripieno di vapori nitrosi: questi, che incomoderebbero l'operatore, si eliminano soffiando nel fiasco con un piccol mantice munito di un tubo di vetro ricurvo che s'introduce entro il collo.

cent. cub. e 5 gocce ($^5/_{10}$ di cent. cub.), se ne dedurrà che la lega era al titolo di 855 millesimi d'argento (1).

§ **1966.** — Questa maniera di saggio, la quale si acconcia alla determinazione dell'argento nelle leghe di titolo sconosciuto, si semplifica e si accelera per le leghe a titolo determinato, quali sono ad esempio quelle delle monete d'argento, le quali, come dicemmo (§ 1158), debbono avere un titolo di 900 colla tolleranza di 3 millesimi in più od in meno. Per l'analisi di queste leghe si adoprano due soluzioni saline, l'una è la soluzione normale, l'altra è la *soluzione decima.* Questa dev'essere a tal grado di concentrazione che 1 cent. cub. precipiti 1 milligr. d'argento: quando si ha la soluzione normale esattamente preparata, la preparazione della soluzione decima non presenta difficoltà, basta infatti misurare esattamente 100 cent. cub. di quella, porli in un fiasco, ed aggiungervi 900 cent. cub. d'acqua pura. Questa soluzione si tien chiusa in un fiasco (fig. 618), al cui collo si annette un turacciolo, in cui si fa passare a fregamento un tubo leggermente affilato al suo estremo inferiore, ed in cui a luogo opportuno si fece un tratto circolare che limita appunto tra esso e l'estremo affilato una capacità di 1 cent. cub. Le cose essendo così disposte, trattándosi, come dicemmo, di una lega che dovrebb'essere al titolo di 900 millesimi, si pesa di questa una dose tale che supponendone il titolo inferiore al limite minimo di tolleranza, dovrebbe tuttavia contenere 1 gr. d'argento. Si suppone pertanto che essa non abbia che il titolo di 896; e se ne pesano gr. 1,116, che si disciolgono, come dicemmo, nell'acido nitrico. Ciò fatto, si versa entro il fiasco stesso un volume di 100 cent. cub. di soluzione normale, il che si può fare vuoi colla bomboletta, vuoi con una pipetta che abbia l'accennata capacità. Scosso il liquido per qualche tempo, perchè si faccia limpido, si prova a versarvi entro 1 cent. cub. di soluzione decima. Se questo non produce più intorbidamento, segno è che tutto l'argento è già precipitato, e che la lega è al titolo di 896; se per l'incontro si osserva prodursi intorbidamento, si scuote



Fig. 618

(1) Una prima esperienza non dà generalmente una precisa indicazione; essa serve tuttavia di norma per una seconda, nella quale, operando con qualche attenzione, si può determinare con esattezza il tenore in argento della lega sottoposta ad esame.

il liquido, poi si aggiunge un nuovo centimetro cubico di soluzione decima, e così di seguito, finchè più non si osservi prodursi offuscamento. L'ultimo centimetro cubico che rimase senza effetto non si cura; calcolasi poi a $^1/_2$ quello che solo produca un annebbiamento. Suppongasi che 4 cent. cub. abbiano prodotto intorbidamento, che il quinto non abbia generato che un annebbiamento, si terrà che la lega conteneva 4 milligr. e $^1/_2$ più del titolo di 896, che essa perciò era al titolo di 900,5.

Quando l'addizione del primo cent. cub. di soluzione decima non produce effetto, dicemmo esser segno che il titolo della lega non eccedeva 896 millesimi: potrebbe esso tuttavia essere inferiore a questo limite; per conoscere se così è, usasi una *soluzione decima d'argento*, a tal grado cioè di concentrazione che 1 cent. cub. di essa contenga 1 milligr. d'argento. Aggiungendo di questa soluzione 1 cent. cub., si avrà certamente un intorbidamento prodotto dal centimetro cubico di soluzione decima di sale marino. Se un nuovo centimetro cubico di soluzione d'argento vi produce ancora un precipitato, si argomenterà che il titolo della lega era inferiore di 1 millesimo a 896, e così che era inferiore di 2 millesimi se 2 cent. cub. si richieggono perchè cessi la precipitazione.

§ **1967**. — Nei laboratorii delle zecche, nei quali i saggi accennati di leghe di monete si presentano tutti i giorni ed in gran numero, si disposero, secondo quanto insegnò il celebre Gay-Lussac, apparecchi speciali, i quali abbreviano d'assai e rendono più comode le operazioni descritte. La figura 619 rappresenta l'insieme d'uno di tali apparecchi: V è un serbatoio cilindrico fatto con lastra di rame, stagnato internamente, in cui si conserva la soluzione normale di sale marino. La sua capacità è alquanto maggiore di 100 litri; esso è sorretto da un piano sostenuto da due modiglionetti saldamente infitti nel muro: il suo fondo superiore ha un'apertura munita di un turacciolo attraverso a cui passa un tubo di vetro sottile che s'immerge nel liquido e giunge fin presso al fondo: per questo tubo così disposto, mentre è impedita l'evaporazione della soluzione normale, si rende possibile lo scolo della medesima pel tubo *ed* (1), munito di

(1) Il tubo menzionato ha per effetto altresì di rendere regolare l'uscita del liquido dal vaso V: esso prende il nome di *tubo di Mariotte*, dal nome del fisico che ideò questo congegno per rendere regolare l'efflusso di un liquido da un vaso in cui il suo livello è variabile.

chiavetta in r. Questo tubo si unisce ad un tubo di vetro $c\,b$, in cui si trova un termometro, il cui uso è di dare l'indicazione della temperatura a cui trovasi la soluzione normale. S è un braccio di legno fisso nel muro che porta l'armatura $m\,n\,o\,p$ destinata a sostenere la pipetta A coi suoi accessorii annessa al tubo $c\,b$. I particolari della pipetta sono più facili a scorgersi nella figura 620. La sua capacità è di 100 centim. cub., ossia $^1/_{10}$ di litro: il suo estremo inferiore a è libero; per esso si fa lo scolo della soluzione normale: il suo estremo superiore va annesso al tubo $c\,b$ per mezzo di un'armatura metallica. Tre chiavette sono annesse alla pipetta: la prima, r'', quando è aperta lascia fluire il liquido nella pipetta mentre col pollice della mano sinistra tiensi chiuso l'estremo inferiore a: la chiavetta r' è destinata a permettere l'uscita dell'aria contenuta nella pipetta, la quale deve cedere il luogo alla soluzione normale. Nel caricare la pipetta debbono pertanto tenersi aperte le due chiavi r' ed r'': il liquido riempie la pipetta fino a qualche centimetro sopra il segno α che misura esattamente 1 decilitro (100 cent. cub.); chiudonsi allora le due chiavette $r'\,r''$, e rimosso il pollice resta il liquido nella pipetta, sostenuto dalla pressione dell'atmosfera. La chiave s ha un'altra destinazione: quando essa si apre l'aria per essa penetra nella pipetta, e così il liquido può uscire da questa. La pipetta essendo riempiuta

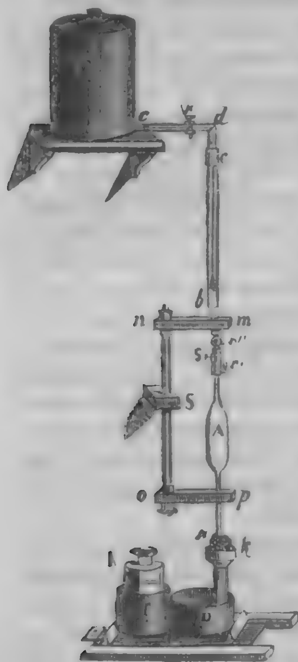


Fig. 619



Fig. 620

sopra il livello segnato dalla lettera α, si fa scorrere sott'essa l'apparecchio che è rappresentato nella figura 619. Nelle scanalature di due regoli di legno è collocato mobilmente un piano che da una parte ha un serbatoio D munito di un sostegno che regge una spugna k la quale viene a toccare l'estremo inferiore a della pipetta. Quando le cose sono così disposte, chiuse essendo le chiavette $r' r''$, si apre moderatamente la chiavetta S; l'aria vi s'insinua, e la colonna liquida va discendendo finchè colla convessità che essa fa al suo pelo venga ad affiorare il tratto α: a questo punto si chiude la chiavetta S, e si fa scorrere il sostegno in guisa che l'estremo a della pipetta venga a corrispondere all'orifizio del fiasco K, in cui sta la soluzione nitrica della presa di lega argentifera, ossia gr. 1,116: c serve a tenere in sito il fiasco, in cui, aperta ora interamente la chiave S, si fa cadere quanto di liquido (soluzione normale) contiensi nella pipetta A.

Il maneggio di questo apparecchio è così facile e spedito che in pochi minuti si può versare il volume richiesto di soluzione normale in parecchi fiaschi.

Il termometro che trovasi nel tubo cb è destinato ad accusare la temperatura della soluzione normale: è chiaro, che misurandosi questa a volume costante, la temperatura deve avere influenza sulla quantità di sale marino che essa rappresenta in 1 decilitro, la quale deve scemare col crescere della temperatura e col corrispondente dilatarsi del liquido, e reciprocamente. Così supponendo che la soluzione siasi preparata a $+15°$, e che la temperatura dell'ambiente siasi portata a $+20°$, converrà tener conto dell'errore che questa elevazione di temperatura può produrre. Si fecero tavole di correzione, consultando le quali si rinviene quanto in più od in meno si cangia il titolo della soluzione per un dato numero di gradi in meno od in più: il meglio è tuttavia, prima di accingersi ai saggi delle leghe monetarie, il fare un saggio con 1 gr. d'argento puro, tenendo conto della quantità precisa d'argento che si precipita dal decilitro della soluzione normale e del numero esatto di millesimi che esso rappresenta.

La figura 621 mostra la forma d'un congegno col quale in parecchi fiaschi si fanno reagire le prese delle leghe da analizzarsi coll'acido nitrico: ciascun fiasco porta un numero d'ordine per evitare ogni confusione. Il sostegno coi fiaschi s'introduce in un bagnomaria, e vi si scalda affine di accelerare la dissoluzione.

La figura 622 mostra una disposizione comoda per agitare i fiaschi dopo l'addizione della soluzione normale, ad accelerare la precipitazione del cloruro d'argento: A è un sostegno di latta in cui si pongono i fiaschi; *ef* ne è il manico che si unisce con un anello all' estremo della molla *cl* che è fissa per l'altro estremo al muro; *ab* è una molla a spirale la quale è fissa in basso al suolo, e superiormente si attacca con un uncino ad un anello che è alla parte inferiore del sostegno A; così questo si trova tenuto tra due molle: è facile imprimergli scosse dall'alto in basso afferrandolo pel manico *ef*, e spingendolo in basso; poi cessando lo sforzo esso vien sollevato spontaneamente dalla molla *lc*.

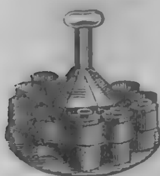


Fig. 621

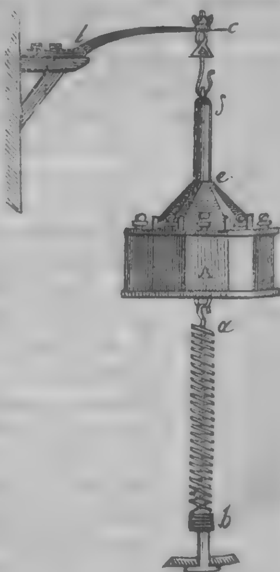


Fig. 622

L'addizione della soluzione decima si fa comodamente su di una tavola, su cui si pongono in ordine i fiaschi, ai quali s'imprimono per lo più colla mano le scosse necessarie a farne limpido il liquido intorbidato.

Questo modo di sperimentare va soggetto ad errore nel caso in cui l'argento contenga mercurio. Questo infatti nel disciogliersi nell'acido nitrico genera protonitrato di mercurio che, col sale marino, si precipita in protocloruro (1). Si riconosce facilmente essersi insieme al cloruro d'argento precipitato protocloruro di mercurio a ciò che il precipitato esposto alla luce non annerisce. Quando la cosa siasi riconosciuta, si farà un secondo saggio della medesima lega colla precauzione di aggiungere alla sua soluzione nitrica alquanto acetato

(1) Questo caso si presenta talvolta quando si ha da saggiare verghe d'argento proveniente dall'amalgamazione dei minerali argentiferi.

di soda, che impedisce la precipitazione del mercurio per mezzo della soluzione di sale marino.

§ **1968. — Separazione dell'argento dal rame col mezzo dell'acetato di protossido di ferro.** — Facciamo qui menzione d'un procedimento di analisi delle leghe d'argento e rame, che venne proposto dal sig. Kessler, ed in cui l'argento si determina allo stato metallico. Esso si fonda sulla proprietà riducente che esercita l'acetato di protossido di ferro, corpo avidissimo di ossigeno. Per eseguire l'analisi si discioglie la lega in quanto meno si può d'acido nitrico puro, poi vi si versa 10 o 12 volte il suo peso d'acqua pura, quindi vi si aggiunge soluzione d'acetato di protossido di ferro: formasi tosto, ed a freddo, un precipitato d'argento ridotto a metallicità, insieme ad acetato basico di sesquiossido di ferro. Il precipitato si lava con acqua acidulata, prima con acido acetico, poi con acido solforico, quindi può raccogliersi su d'un filtro, e determinarsi come dicemmo (§ 1955). Questo modo di determinazione riesce egualmente bene quando trattisi d'una lega di rame, argento e piombo (1).

§ **1969. — Riduzione dell'argento dal cloruro.** — Nella determinazione dell'argento per via umida, e nei procedimenti analitici dei quali tenemmo discorso, frequentissimo è che l'argento si precipiti allo stato di cloruro. Già dicemmo (§§ 1116 e 1131) di parecchi modi coi quali si può ottenere argento metallico da tale prodotto. Ci giova qui brevemente far cenno di due procedimenti i quali sembrano commendarsi per la facilità di esecuzione e per la purezza del prodotto.

Il primo consiste nel far reagire in una cassola di porcellana spranghette di ferro metallico in seno ad acqua calda col cloruro d'argento compiutamente lavato: la reazione fassi rapida; il cloruro di argento che in sul principio sembra aderire al ferro se ne distacca bentosto, lasciando le spranghette compiutamente avvivate e monde. La reazione vuol essere continuata finchè smuovendo la massa dell'argento ridotto più non vi si scorga traccia di cloruro. L'argento ridotto si lava accuratamente finchè siasi spogliato interamente di ferro, poi si fonde in un crogiuolo di terra refrattaria insieme ad un misto di parti eguali di sale marino decrepitato e carbonato di potassa, a cui si aggiunge alquanto borato di soda (2). Secondo il sig. Zimmer-

(1) *Technologiste* 1847, p. 289.
(2) Vedi Memoria del sig. Zimmermann, *Technologiste* 1849, p. 120.

mann l'argento riesce per tal modo purissimo e grandemente malleabile.

Il signor Brunner consiglia d'operare nel modo seguente, che specialmente si raccomanda per la purezza dell'argento. Una cassola di argento, di platino o di rame riceve il cloruro d'argento compiutamente lavato. La superficie esterna della cassola è intonacata di cera o di un'altra vernice inattaccabile dall'acqua e non conduttrice dell'elettrico, eccettuata un'area di 2,5 a 5 centimetri di diametro nella parte centrale della convessità. La cassola così preparata s'introduce in un'altra più grande di terra o di porcellana, in cui si pone un disco di zinco amalgamato: su questo deve posarsi la parte non coperta di vernice della cassola contenente il cloruro d'argento: le cose essendo così disposte si riempie la cassola di terra con acqua leggermente acidulata d'acido solforico, la quale deve oltrepassare gli orli della cassola interna, sicchè questa venga interamente sommersa. A questo punto ha cominciamento la reazione, per la quale lo zinco si discioglie ed il cloruro d'argento si riduce compiutamente ad argento metallico. Cessata la reazione, si solleva la cassola interna, e si lava l'argento ridotto prima con acqua, poi con alquanta ammoniaca, la quale discioglie quel poco cloruro che potrebbe essere ancora superstite. Osserva il signor Brunner dover riuscire l'argento purissimo per tal maniera, giacchè non ha contatto veruno col metallo che lo riduce (1).

§ **1970.** — **Argentatura dei metalli.** — Parecchi procedimenti si conoscono per inargentare i metalli, quali il rame, l'ottone, il bronzo, il ferro, ecc.: ne vogliamo qui far breve cenno, riservando ad altra occasione l'esposizione dei procedimenti di argentatura galvanica.

§ **1971.** — *Argentatura a fuoco.* — Questa argentatura, che si eseguisce sul rame, sull'ottone, sul tombacco, richiede l'uso dell'a-

(1) *Technologiste* 1853, p. 2.

Wiggin, trattandosi di trarre partito di bagni argentiferi fuori d'uso, ne precipita l'argento con acido cloridrico o con cloruro di sodio: lava il cloruro d'argento accuratamente, poi lo fa reagire con una soluzione alcalina fatta con 1 parte di idrato di potassa e 2 parti d'acqua: continua la bollizione per 5 minuti, quindi al liquido torbido (per ossido d'argento) aggiunge 1 parte di sciroppo di zucchero, ma a piccole porzioni, ed agitando continuamente. Ha luogo una viva effervescenza; cessata questa, si precipita in fondo al liquido tutto l'argento compiutamente ridotto. — Vedi *Polytechnisches notizblatt.* 1857, p. 289.

malgama d'argento, la quale fassi aderire sulla superficie del metallo; col riscaldamento si discaccia il mercurio; resta sul metallo l'argento a cui dassi la conveniente pulitura. In parecchi modi praticasi preparar l'amalgama: spesso ponsi l'argento ridotto a fogli sottili vuoi col martello, vuoi al laminatoio, in un crogiuolo di terra a grana fina, e vi si scalda a calore rosso incipiente, poi vi si aggiunge da 6 ad 8 volte il suo peso di mercurio distillato. Si favorisce l'azione reciproca dei due metalli coll'agitarli insieme, poi si versa l'amalgama nell'acqua fredda; essa contiene un'eccedenza di mercurio, che se ne separa premendola entro una pelle di camoscio.

A vece dell'amalgama preparata direttamente usansi parecchi miscugli. Così ad esempio adoprasi da taluno una mescolanza di 1 parte d'argento precipitato (col mezzo del rame), 4 parti di sale ammoniaco, 4 parti di sale marino ed $^1/_4$ di parte di sublimato corrosivo (bicloruro di mercurio): questi ingredienti si mescono insieme e si convertono in una poltiglia con alquant'acqua. L'oggetto da inargentarsi si avviva con acido nitrico debole, poi con acido solforico diluito con acqua, poi se ne frega la superficie con un misto di tartaro greggio e di sale marino, quindi si applica sulla sua superficie vuoi l'amalgama preparata direttamente, vuoi la mescolanza accennata a consistenza pastosa (1), che vi si stende e vi si fa aderire col fregamento. Tolto l'eccesso di materia impiegata si lava la superficie dell'oggetto con acqua, poi si secca, e l'oggetto si porta in luogo dove si scaldi a calore rosso: svolgonsi vapori di mercurio, e l'oggetto rimane coperto di uno strato d'argento, a cui si dà quindi la pulitura (2).

§ **1972**. — Un altro procedimento, senza uso di amalgama, con-

(1) Quando il sublimato corrosivo si trova in contatto col rame o coll'ottone se ne isola il mercurio, il quale trovandosi in presenza dell'argento diviso forma con esso l'amalgama. L'impiego pertanto del miscuglio che abbiam descritto torna allo stesso effetto che l'impiego dell'amalgama preparata con argento e mercurio col primo procedimento.

(2) Altra mescolanza si consiglia per lo scopo stesso da sostituirsi all'amalgama d'argento.

1 p. di sublimato corrosivo
2 » di cloruro d'argento
48 » di cloruro di sodio
48 » di vetriolo di zinco.

siste nel bagnare la superficie dell'oggetto da inargentarsi con soluzione di sale marino, e porre quindi sovr'essa una mescolanza di parti eguali di cloruro d'argento e d'argento precipitato, e 2 parti di borace calcinato. L'oggetto così preparato si porta al calore rosso, ed ancor caldo si tuffa in una soluzione di sale marino e di cremore di tartaro, poi se ne distacca il borace aderente col mezzo della grattapugia. Copresi poi l'oggetto con una mescolanza di parti eguali di sale ammoniaco, sale marino, vetriolo di zinco e fiele di vetro. Scaldasi l'oggetto a calore rosso di ciliegia, poi si tuffa entro acqua bollente, poi entro acqua fredda, in cui si netta colla grattapugia: le operazioni descritte si ripetono parecchie volte (4 o 5), poi si procede alla pulitura.

§ **1973**. — Gli oggetti di rame s'inargentano spesso coi fogli di argento: si prepara in tal guisa il così detto *plaqué francese*, a cui dassi anche il nome di *argent haché*. L'oggetto lavorato e finito è scaldato a rosso, avvivato con acido nitrico debolissimo, pulito alla pomice; nuovamente scaldato a rosso, ed immerso ancor caldo prima nell'acqua, quindi ancora nell'acido nitrico debole. La sua superficie diventa così granosa, in guisa che un foglio d'argento vi possa aderire. Talvolta a rendere più aspra la superficie la si lavora con un coltello fatto a tal uopo, onde il nome di *argent haché*; dopo ciò esso si scalda lentamente finchè prenda una tinta azzurra, e sovr'esso, ancor caldo, si applicano due fogli d'argento, che vi si fanno aderire col brunitoio: si scalda ancora, e sui primi fogli già fatti aderenti se ne applicano ancora quattro, e si puliscono col brunitoio, così si procede finchè 30 od anche 60 fogli si sovrapposero. Se la pulitura è fatta a dovere, l'unione degli orli dei fogli riesce invisibile.

Questa maniera d'inargentare, e quelle delle quali abbiamo tenuto discorso precedentemente, hanno perduto assai della loro importanza dacchè s'introdussero i metodi d'argentatura galvanica, dei quali diremo più sotto. Così si sbandirono dall'arte i metodi insalubri d'argentatura a fuoco, nei quali era giuocoforza impiegare preparati mercuriali venefici, e si esponevano gli operai alla perniciosa influenza dei vapori di mercurio.

§ **1974**. — *Argentatura a freddo*. — Per gli oggetti che non hanno mestieri di un'argentatura molto resistente ai fregamenti si pratica convenientemente il seguente modo di procedere: 1 parte di cloruro d'argento si mesce con 3 parti di carbonato di potassa, ed 1 parte di

creta levigata (carbonato di calce); si bagna il miscuglio con alquanta acqua salsa (1), e postone alquanto sopra la superficie metallica (rame, ottone, ecc.) da inargentarsi, vi si strofina sopra col pollice (i Francesi chiamano quest'argentatura *argenture au pouce*), poi si netta a secco, e si copre la superficie argentata con una vernice resinosa incolora. È questa l'argentatura che si acconcia ottimamente per le graduazioni dei termometri, degli strumenti di fisica, ecc. Essa è sempre superficiale, e non resiste nè a fregamento, nè a riscaldamento: se si volesse far ricca non si riuscirebbe, e l'argento non contrarrebbe bastevole adesione col metallo sottoposto (2).

§ **1975**. — Per lo stesso scopo di ottenere rapidamente un'argentatura di bella apparenza, tuttochè non molto resistente, consiglia il sig. Adrielle di operare nel seguente modo (3).

Si disciolgono 100 gr. d'argento in 200 gr. d'acido nitrico; d'altra parte si discioglie 1 chil. di cianuro di potassio in 12 litri d'acqua: le due soluzioni si mescolano; il cianuro di potassio precipita l'argento in cianuro, che quindi si ridiscioglie. A questa soluzione si aggiungono 200 gr. di creta in polvere sottilissima, e si ha così un liquido che è detto *acqua argentina*, che si conserva entro bottiglie di vetro azzurro, perchè la luce non lo alteri.

Per inargentare un oggetto lo s'immerge nell'acqua argentina agitata, perchè sia torbida, ed allungata con due volte il suo volume di acqua: se l'oggetto è di mole notevole, lo si bagna della composizione indicata con un pannolino. Dopo di ciò non v'ha più che a strofinare la superficie dell'oggetto con creta ben secca, poi lavarlo, e

(1) Si può aggiungere al miscuglio accennato alquanto sale marino e cremore di tartaro.

(2) Altre prescrizioni per queste modo d'argentatura.

Argento precipitato	parti	1
Sale marino	»	6
Cremortartaro purificato	»	6

ovvero

Argento precipitato	parti	1
Sale marino	»	4
Allume	»	1 1/2

Gli oggetti inargentati si fregano con una pelle morbida.

(3) *Technologiste* 1857, p. 27.

fregarlo con un panno-lano secco finchè prenda bianchezza e splendore (1).

§ **1976**. — **Argentatura del vetro.** — Descrivendo la fabbricazione degli specchi (§ 1788) abbiamo fatto cenno degl'inconvenienti molti che ne sono inseparabili, cioè dei danni ai quali soggiacciono nella salute gli operai che vi lavorano, e dei guasti che spontaneamente e per cagioni inevitabili si mostrano spesso nell'amalgama di stagno. Perciò si tentò da molti di sostituire al metodo della stagnatura per amalgamazione l'applicazione di uno strato metallico, che per bianchezza non la cedesse all'amalgama di stagno, che aderisse permanentemente al vetro, e conservasse perfetta uniformità di superficie riflettente, e d'ottenere questo molteplice intento col mezzo di operazioni che non recassero danno agli operai.

È cosa conosciuta come le soluzioni dei sali d'argento facilmente si scompongano pei corpi ossidabili, dai quali l'argento è ridotto allo stato metallico. Ora se una tal riduzione si faccia in contatto d'una lastra di vetro, sulla superficie di questa si precipiterà l'argento, e vi si farà più o meno aderente. Nei laboratorii chimici questo fatto si osserva frequentissimo, che, se una soluzione argentifera contenuta in un fiasco venga a scomporvisi, l'argento metallico che essa fornisce aderendo alla interna superficie del fiasco, la rende più o meno capace di riflettere la luce. Ma da questo primo fatto, alla sostituzione dell'argento all'amalgama di stagno, v'ha un passo enorme, giacchè è d'uopo che lo strato metallico che si depone sul vetro riunisca le qualità di perfetta bianchezza, di continuità assoluta, e di aderenza al vetro; la difficoltà di conseguire compiuto questo risultamento (specialmente quando si tratti di specchi di grandi dimensioni), spiega come, a malgrado dei molti tentativi che ad esso si diressero, l'amalgamazione sia ancora il metodo di fabbricazione degli

(1) Per inargentare il ferro, conviene dapprima coprirlo di uno strato di rame (§ 1870), poscia lo si può coprire d'argento vuoi col mezzo di una delle composizioni accennate per l'argentatura a freddo, vuoi col farvi aderire fogli d'argento.

Rammentiamo qui ancora l'argentatura per immersione: si fa mescolanza di 1/4 di cloruro d'argento, 4 di puro cremore di tartaro, 4 di sale marino: gli oggetti di rame o bronzo od ottone si avvivano con acido nitrico, quindi s'immergono in soluzione bollente del miscuglio succennato e vi si tengono per 1/4 d'ora; l'argento vi si precipita metallico, e vi si fa aderente: questa operazione si fa in una pentola di ferro smaltato.

specchi che generalmente si segue. Accenneremo qui tuttavia i modi d'operare che vennero successivamente proponendosi, dei quali i più recenti sembrano essere stati coronati di prospero successo.

§ **1977**. — Nel 1847 il sig. Choron, professore di chimica al collegio di S. Dionigi (isola Borbone), annunziava all'Accademia delle Scienze di Parigi un procedimento d'argentatura del vetro concepito nei termini seguenti. La superficie del vetro che vuolsi inargentare si copre d'uno strato di soluzione di nitrato d'argento nell'alcoole a gradi 38; si espone la superficie così preparata all'azione dell'ammoniaca gasosa, finchè la materia che copre il vetro sia cristallizzata: il vetro coperto di questa materia s'immerge in una soluzione di nitrato d'argento a cui siasi aggiunta alquanta essenza di garofani. L'autore annunziando questo fatto osserva consistere la difficoltà nel proporzionare convenientemente gl'ingredienti (1). Rammentiamo qui ciò che dicemmo della solubilità dell'ossido d'argento nell'ammoniaca (§ 1122): evidentemente il nitrato d'argento è scomposto nel procedimento descritto dall'ammoniaca, e l'ossido d'argento è ridisciolto, e fa parte del prodotto cristallino che copre la lastra: questo, già disposto alla riduzione, vi si determina poi per l'azione che sopra esso esercita l'essenza di garofani, siccome corpo assai ossidabile.

Più tecnicamente pare risolvesse il problema il signor Drayton di Londra: la materia riducente ch'egli scelse è lo zucchero d'uva (glucosia). Ecco com'egli procede: 60 gr. di nitrato d'argento disciolgonsi in $^1/_{10}$ di litro d'acqua ed $^1/_{10}$ di litro d'alcool; alla soluzione si aggiungono 30 gr. d'ammoniaca liquida; si lascia il miscuglio in riposo, poi si filtra, e vi si aggiungono da 7 ad 8 gr. di zucchero d'uva sciolti in una mescolanza d'acqua ed alcool (2). La lastra collocata su d'un sostegno di ferraccio vi si scalda moderatamente: l'argento della mistura si riduce per l'azione degli elementi organici dello zucchero d'uva, e si depone in istrato uniforme ed aderente al vetro. Affine di proteggere l'argento deposto dai guasti che il fregamento vi potrebbe cagionare, lo si copre con uno strato alquanto alto e sodo di una vernice resinosa.

(1) *Technologiste* 1847, p. 82.

(2) *Technologiste* 1850, p. 120. — Il sig. Figuier rendendo conto del procedimento Drayton non fa menzione dello zucchero d'uva, ma sì d'un olio essenziale sciolto nell'alcool, ed i cui elementi, carbonio ed idrogeno, sono essi che operano la riduzione (Vedi *Année scientifique et industrielle* 1858).

§ **1978**. — Il procedimento descritto ebbe al suo apparire favorevole accoglienza; se non che pare che l'esperienza abbia dimostrato, essere cosa grandemente difficile l'ottenere per tal modo l'argentatura uniforme quale esser debbe e quale a ragione si richiede.

L'argomento dell'argentatura del vetro fu pure trattato dal signor Liebig. Questo illustre chimico, insieme al signor Steinheil, trovò che il migliore liquido per l'argentatura del vetro è una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento, con addizione di potassa o di soda caustica; la qual soluzione quando si mesca a soluzione acquosa di zucchero di latte, depone, alla temperatura ordinaria, l'argento ridotto.

Per preparare il bagno giusta la prescrizione dei summenzionati autori si sciolgono 10 gr. di nitrato d'argento fuso in 200 cent. cub. d'acqua distillata, e vi si aggiunge tanto d'ammoniaca liquida quanto basti a procurare un liquido compiutamente limpido. Questo vuol essere allungato con aggiungervi a poco a poco 450 cent. cub. d'una soluzione di potassa caustica della densità di 1,05, ovvero un egual volume di soluzione di soda caustica della densità di 1,035. L'addizione del liquido alcalino determina l'immediata precipitazione di un sedimento bruno-nero, che vuolsi fare scomparire immediatamente con addizione d'ammoniaca. Quando questo risultamento siasi ottenuto, si affievolirà la soluzione con acqua per guisa da portarne il volume a 1450 cent. cub. A questo liquido è d'uopo aggiungere a gocce a gocce una soluzione debole di nitrato d'argento, finchè vi si produca non un semplice intorbidamento, ma un precipitato abbondante bigio; e finalmente vi si aggiunge ancora acqua stillata fino ad avere un volume di 1500 cent. (1 litro $^1/_2$). Un cent. cub. di questo liquido contiene gr. 0,00666 di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,00418 d'argento metallico. Perchè l'argentatura riesca a dovere vuolsi che la soluzione così preparata non contenga ammoniaca libera, la quale dev'essere tutta saturata dall'ossido d'argento (1). Al momento in cui questo liquido vuolsi impiegare per l'argentatura, gli si mesce $^1/_{10}$ od $^1/_8$ del suo volume d'una soluzione di zucchero di latte, fatta sciogliendo 1 parte di questa sostanza in 10 parti d'acqua.

Per procedere all'argentatura, suppongasi, di uno specchietto concavo di vetro di piccole dimensioni, si fissa questo dalla parte della concavità pel suo centro ad un manubrio che vi si attacca con alquanto

(1) È necessario che la soluzione di potassa o di soda non contenga cloruri.

mastice resinoso: esso si pone così sostenuto in posizione orizzontale sopra una cassola di porcellana, in guisa che i suoi orli siano di alcun che più bassi degli orli della cassola, nella quale tosto si versa la soluzione argentifera a cui un momento prima s'aggiunse la soluzione di zucchero di latte. Il liquido deve salire nella cassola a tale altezza da bagnare compiutamente la superficie convessa del vetro da argentarsi. Trattandosi di una lastra quadrilatera serve all'uopo una cassa rettangolare di guttaperca, e per sostenere la lastra quattro piccoli coni della materia stessa collocati ai quattro angoli della lastra.

La riduzione dell'argento si comincia tosto dopo l'addizione dello zucchero di latte alla soluzione argentifera alcalina; il miscuglio si colora immediatamente in bruno; la deposizione dell'argento sulla superficie del vetro comincia per produrvi un annerimento: dopo $^1/_4$ d'ora l'argento deposto ha già acquistato lo splendore d'uno specchio. L'argento della soluzione si precipita in totalità, una parte sul vetro, il rimanente sulle pareti del recipiente che contiene la soluzione argentifera. La quantità d'argento che si depone sul vetro, e che tuttavia basta per convertirla in uno specchio, è di 49 milligr. per una superficie di 226 cent. quadrati (1).

§ **1979**. — Il signor Lowe trova alquanto difficile e dispendiosa la preparazione consigliata dal signor Liebig. Egli modifica il procedimento nel modo seguente. Discioglie 7 parti di nitrato d'argento fuso entro 150 a 160 parti d'acqua distillata. Vi aggiunge ammoniaca caustica finchè sia ridisciolto il precipitato d'ossido d'argento; se si eccedesse nell'ammoniaca, sarebbe d'uopo neutralizzarla con alquanto nitrato d'argento. Questo liquido argentifero si mesce, al momento in cui si procede all'argentatura, ad una soluzione di glucosato di calce, la quale si prepara sciogliendo 50 gr. di zucchero d'uva in 5000 gr. d'acqua, ed aggiungendovi a piccole porzioni 20 gr. di calce di recente idratata, agitando e conservando il miscuglio in vaso chiuso (2).

§ **1980**. — Nei procedimenti finora descritti la riduzione dell'argento che deve deporsi sopra il vetro ad inargentarlo si determina da una materia organica neutra (zuccaro di latte e zuccaro d'uva), sostanze la cui tendenza alla ossidazione si esalta per la presenza di

(1) *Technologiste* 1856, p. 581. — *Annalen der chem. und pharmacie.*

(2) *Technologiste* 1856, pag. 584.

un alcali potente (soda, potassa, calce). Il sig. Petitjean per l'incontro adopera un liquido argentatore di cui la base è ancora il nitrato d'argento ammoniacale, ma in cui la riduzione dell'argento si determina col mezzo di un acido organico, cioè dell'acido tartarico. Ecco d'altronde come egli procede. In una cassola di porcellana egli scioglie 100 gr. di nitrato d'argento fuso, col mezzo di 62 gr. d'ammoniaca liquida della densità di 0,880; la dissoluzione ha luogo con svolgimento di calore: il liquido si lascia in riposo per 12 ore, quindi vi si aggiungono 500 gr. d'acqua distillata, che coll'agitazione vi si mescono intimamente. D'altra parte si sciolgono 100 gr. d'acido tartarico puro in 400 gr. d'acqua distillata. Le due soluzioni si conservano in fiaschi separati e chiusi. Quando vogliasi procedere all'argentatura d'uno specchio, si preparerà la lastra fregandola dapprima con polvere finissima di stannato di piombo (*Potée d'étain*, § 888) e col mezzo di un pezzo di pelle di camoscio che si sarà umettata con alquanto della soluzione argentifera; poi con un'altra pelle di camoscio ben secca e pulita, con che ogni materia straniera aderente si toglie dalla superficie su cui vuole precipitarsi l'argento: dopo ciò si laverà la superficie medesima con acqua distillata.

La lastra è allora collocata su di un piano perfettamente orizzontale, la faccia da argentarsi rivolta in alto; il sostegno deve essere congegnato in modo che per mezzo di un bagnomaria la lastra venga scaldata a +40° o +45°. Inoltre intorno alla lastra è d'uopo disporre quanto occorre per raccogliere la soluzione argentifera dopo la deposizione dell'argento. Si prendono allora ad esempio 18 gr. della soluzione argentifera, a cui si aggiungono 288 gr. d'acqua distillata, e quindi a gocce 1 gr. di soluzione d'acido tartarico, agitando il miscuglio. Di questa quantità di liquido se ne ha quanto basta per inargentare una lastra quadrata di 20 cent. di lato.

La lastra essendo, come dicemmo, collocata orizzontalmente, vi si versa sopra il liquido argentatore, il quale per l'adesione degli orli del vetro può farvi uno strato di parecchi millimetri d'altezza senza traboccare: caricata uniformemente la lastra, si scalda a +40°: a misura che il calore invade il liquido scorgesi precipitarsi sul vetro un velo d'argento, il quale da alcuni punti, che sono quasi centro di deposizione, va stendendosi e facendosi più opaco finchè copre uniformemente tutta la lastra. Si decanta allora il liquido inclinando la lastra, la cui superficie inargentata, asciugata all'aria, è poi coperta

di una vernice (1). A rigore il riscaldamento artificiale non sarebbe necessario, giacchè la deposizione dell'argento si fa anche a temperatura comune: ma essa accelera l'operazione (2). Gli specchi preparati col metodo del sig. Petitjean sono di bellissimo aspetto: resta ancora a provarsi se l'argentatura si conserva per lungo tempo e meglio che la stagnatura comune. Col procedimento del signor Petitjean si inargentano senza difficoltà specchi concavi e convessi; e palloni sferici di vetro i quali sono al presente in moda, e si pongono nei giardini per mirare in essi riflesso e rimpicciolito come in un piccol quadro il complesso degli oggetti circostanti (3).

§ **1981**. — **Argento ossidato**. — Ora fanno alcuni anni, erano molto in voga monili di argento o di rame od ottone inargentati, ai quali davasi una tinta nera o bruna, e prendevano il nome di *argento ossidato*. È facile dare all'argento di siffatte tinte: esso infatti si annerisce quando si tenga immerso in una soluzione di polisolfuro di potassio, o di solfidrato d'ammoniaca. Egualmente esponendo l'argento all'azione del cloro, lo si copre di uno strato di sottocloruro che prende una gradazione bruna.

(1) Dopo una prima deposizione d'argento si può farne una seconda con doppia dose d'acido, per rendere lo strato più resistente.

(2) Il metodo d'argentatura dei vetri del sig. Petitjean venne favorevolmente giudicato dal sig. Jobard direttore del Museo dell'Industria belga a Brusselle (vedi *Progrès international*, 21 settembre 1857). Vedasi pure FIGUIER, *Année scientifique et industrielle*, anno II, 1858, p. 412. — *Technologiste* 1857, p. 10. — L'esposizione del procedimento da noi fatta è conforme alla dichiarazione officiale data al sig. Petitjean nell'atto di prendere la privativa pel suo metodo negli Stati Sardi. Aggiungiamo che fummo noi stessi testimonii d'un'operazione d'argentatura, eseguita dall'incaricato degl'interessi del sig. Petitjean, sopra una lastra di 50 decim. quadr. incirca di superficie, e che potemmo riconoscere la prontezza dell'argentatura, e la bellezza e l'uniformità dello strato argentifero deposto sul vetro. Noi crediamo che poco più resti a fare perchè dir si possa compiutamente risolto il problema dell'argentatura degli specchi, e della definitiva proscrizione dell'antico procedimento di amalgamazione.

(3) Il prof. Liebig (a proteggere dai guasti meccanici, come dall'azione perniciosa dell'acido solfidrico lo strato d'argento che copre il vetro convertito in specchio per uno dei metodi accennati) fa deporre sull'argento, e per via di procedimento galvanico, uno strato di rame: il liquido ch'egli preferisce è una soluzione di tartrato doppio di rame e potassa (o soda od ammoniaca). Vedasi più sotto l'Elettrometallurgia.

§ **1982. — Mondatura dell'argento.** — Il sig. Louyet esaminando una polvere impiegata con buon successo a nettare gli oggetti d'argento, la trovò composta di

Carbonato di piombo	0,816
Carbonato di calce	3,330
Carbonato di magnesia	0,318
Allumina	0,840
Silice	0,500
Sesquiossido di ferro	0,330
Perdita	0,166

Le polveri le quali contengono preparati mercuriali debbono essere proscritte, giacchè la bellezza che esse danno all'argento è conseguenza di una amalgamazione che li rende fragili. A ridonare la bianchezza all'argento annerito, come spesso avviene, per l'acido solfidrico, giova lavarlo vuoi con soluzione di permanganato di potassa (che ossida il solfuro e il fa passare a solfato), vuoi con soluzione di cianuro di potassio (che discioglie il solfuro d'argento). Il signor Böttger recentemente suggerì di servirsi di una soluzione satura di borato di soda, o di una soluzione di moderata concentrazione di potassa caustica; in questa si pongono gli oggetti d'argento anneriti; la soluzione si porta alla bollizione: gli oggetti d'argento si tengono in contatto con lastrelle di zinco: l'imbiancarsi dell'argento riesce rapidissimo (1). In questo il contatto dello zinco col solfuro d'argento costituisce questo metallo in condizione elettro-negativa, onde minore si rende l'affinità sua pel solfo, il quale si separa e si combina colla potassa formando solfuro di potassio (2).

(1) *Technologiste* 1857, pag. 635.

(2) La metallurgia dell'argento è negli Stati Sardi limitata assai, e si riduce all'estrazione di questo metallo dai piombi argentiferi che si ricavano dalle galene. La quale operazione si eseguisce col mezzo della coppellazione entro forni costrutti come quello che descrivemmo a § 1932. Da qualche anno s'introdusse nel nostro paese il metodo di Pattinson (§ 1937), e parecchie officine si stabilirono, nelle quali si lavorano con profitto piombi poco argentiferi, e che forniscono al commercio piombi d'ottima qualità e privi d'argento, capaci di servire alle operazioni docimastiche.

Dalle informazioni statistiche pubblicate per ordine del Ministero nel 1858, e per cura del signor Despine ispettore delle miniere, risulterebbe che la produzione

Platino.

§ **1983**. — A quanto dicemmo del platino e dei suoi composti al § 1165 e seguenti, poco rimane ad aggiungere che riguardi le sue tecniche applicazioni.

§ **1984**. —L'estrazione del platino dai suoi minerali facevasi altra volta seguendo il metodo di Jeannetty; questo consisteva nel fondere ripetute volte il minerale di platino ridotto in polvere con acido arsenioso e potassa, lisciviando ad ogni volta il prodotto, finchè l'acqua di lavatura riuscisse incolora; dopo parecchie di siffatte operazioni si otteneva un bottone, che si considerava siccome costituito da arseniuro di platino, il quale si scaldava fortemente entro una muffola per più ore coll'intento di discacciarne l'arsenico; la massa residua si tuffava ancor rossa di fuoco nell'olio, poi nuovamente si arroventava, e si tuffava quindi entro acido nitrico: lavato poi con acqua bollente, e scaldato ancora a calore rosso bianco, si sottoponeva al lavoro del martello. Questo procedimento, pericoloso per gli operai, ai quali recava danno l'esporsi a respirare (cosa difficile ad evitarsi) i vapori d'arsenico, avea per soprappiù l'inconveniente, gravissimo altresì, di fornire platino impurissimo, contenente ancora buona parte dei metalli che lo accompagnano nel minerale, e inoltre tracce notevoli di arsenico cui l'azione del calore non discaccia; quindi gli strumenti di platino fabbricati col metallo così preparato facilmente per l'uso si fessurano, si rompono, si fanno bullosi.

§ **1985**. — Il metodo che al presente si segue è quello che fu immaginato da Wollaston, e che si fonda sulla proprietà di cui gode il platino di potersi saldare per semplice compressione, quindi fucinare. Il minerale di platino si tratta con acqua regia (1). Dalla soluzione di cloruro di platino si precipita questo metallo in cloruro platinato d'ammoniaca (§ 1183). Questo prodotto si lava parecchie volte con acqua, poi asciugato a dovere si introduce in un crogiuolo, nel quale

dell'argento negli Stati Sardi ascende a 400 chil., rappresentanti un valore di 88000 fr. In questa cifra non è compreso il prodotto delle officine alla Pattinson che abbiamo sopra menzionate.

(1) Quando il minerale di platino è compagno all'oro si comincia dal sottoporlo all'amalgamazione, operazione per cui l'oro ne è tolto.

lo si calcina affine di scomporlo, il che avviene con isvolgimento di cloridrato d'ammoniaca e di cloro. Il residuo è il platino spugnoso. È necessario che il calore col quale si promuove la scomposizione del cloroplatinato d'ammoniaca si tenga a grado moderato, affinchè non si determini l'aggregarsi delle molecole del platino, il che nuocerebbe alla successiva operazione della saldatura. Il platino spugnoso è disfatto colle mani, e ridotto così in polvere di cui si separano le parti più sottili col setacciarla: le parti più grosse si triturano in un mortaio di legno con pestello di legno. La polvere sottile di platino dev'essere quindi lavata con acqua; questa si decanta; il platino resta umido d'acqua, ed a consistenza d'una pasta soda, di cui si riempie uno stampo cilindrico *gfhe* di ottone (fig. 623) (1) fino all'altezza di parecchi centimetri. È cosa indispensabile l'evitare che nella massa del platino rimanga aria interposta. Per ciò, dopo d'aver unta con grasso la superficie interna dello stampo, questo si riempie di acqua, poi vi s'introduce la pasta di platino, e sovra questa alquanta carta da filtro, con un cilindro di legno si comprime leggermente la polvere di platino, sicchè l'acqua ne esca, la quale viene assorbita dalla carta. Dippoi ponsi sulla superficie del platino già alquanto addensato un disco di rame, e sovr'esso un cilindro d'acciaio che operi a modo di stantuffo, il quale si spinge con forza verso il fondo dello stampo, usando a ciò fare la potenza d'un torchio idraulico. Tolto lo stantuffo, e rimosso il fondo mobile dello stampo, si fa uscir da questo il disco di platino che ha già ricevuto un certo grado di coesione. Questo ponsi ora sopra carboni accesi e vi si scalda alquanto affine di discacciarne interamente l'acqua e scomporre la materia grassa che vi rimase aderente. Poi si porta in un forno a vento, e vi si colloca sopra un sostegno di terra refrattaria coperto di sabbia; sovr'esso si capovolge un crogiuolo refrattario, che tuttavia non deve toccarlo, poi si procede al riscaldamento il quale deve giungere al

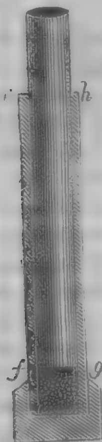


Fig. 623

(1) La forma dello stampo dev'essere leggermente conica affinchè la massa metallica se ne possa più facilmente estrarre. Il fondo del cilindro è di acciaio, e mobile.

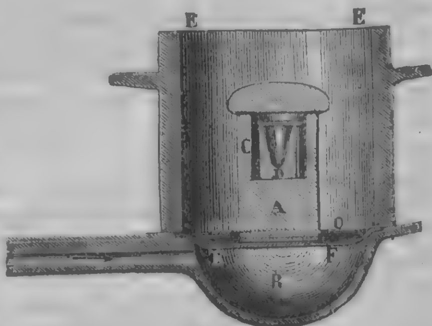
massimo grado possibile, e durar forte per 15 minuti, poi più rimesso per 5 minuti ancora: il disco di platino è allora estratto ancora rovente, portato sopra un'incudine, è battuto violentemente col martello. Sul pezzo così fucinato si pone alquanto di un miscuglio di borato di soda e di carbonato di potassa, che si porta a fusione sovra esso col mezzo del calore: separansi in tal maniera e si scorificano le materie che eransi fatte aderenti al platino; la cui superficie si monda poi compiutamente col mezzo di lavatura con acido solforico debole. Il platino dopo il lavoro descritto si trova compiutamente malleabile e duttile, e puossi lavorare al laminatoio, alla trafila, ecc. Alcune osservazioni del sig. Pettenkoffer tornano qui opportune.

Una piccola quantità di iridio che accompagni il platino, il rende fragile ed incapace di resistere al laminatoio senza fendersi. Giova ad evitare questo inconveniente disciogliere la spugna di platino ottenuta da una prima operazione, e precipitare nuovamente il platino in cloro-platinato d'ammoniaca. La spugna di platino è fatta bollire con acido nitrico, poi lavata con acqua. La triturazione della spugna si fa sott'acqua in una cassola di porcellana, con un pestello di legno: la materia triturata e l'acqua si gettano su d'un setaccio di tela di ottone a maglia fina: le pagliuole di platino che rimangono sulla tela debbono essere ridisciolte e nuovamente lavorate in spugna. Agli stampi cilindrici preferisce il sig. Pettenkoffer stampi quadrati e poco alti: la pressione vuole essere gagliardissima, esercitata dal torchio idraulico o dal maglio a vapore (*marteau pilon*). La calcinazione della massa di platino estratta dallo stampo si fa in un crogiuolo di Hess; il martellamento si eseguisce sul platino caldo al rosso bianco; l'arroventamento ed il lavoro al martello debbono ripetersi quanto è d'uopo perchè il metallo prenda la sua natura. A mondare la superficie dei pezzi metallici così lavorati usa il Pettenkoffer egli pure un misto di borato di soda deacquificato e di carbonato di potassa in parti eguali. I pezzi coperti di questo miscuglio sono arroventati, quindi lavati con acqua. Osserva il chimico citato non essere giovevole lavorare masse di platino minori di $^1/_2$ chilogr.: poichè esse sotto il martellamento si raffreddano troppo presto.

§ **1986**. — Il lavorio del platino pare debba rendersi assai più facile che non fu per l'addietro, dopo le sperienze di Saint-Claire Deville, il quale immaginò un piccol forno da fucina col cui mezzo masse ragguardevoli di platino possono portarsi a compiuta fusione.

Le figure 624 e 625 rappresentano un cilindro di terra refrattaria E E del diametro di 18 cent., che costituisce il corpo del forno: si appoggia esso col suo orlo inferiore sulla periferia di un disco di ferraccio F F, nel quale stanno scolpite tutto all'ingiro numerose aperture *o o o* del diametro di 10 millim. Al dissotto del disco sta una cassa emisferica B munita di un canale che serve di portavento, e riceve l'aria da un mantice o da altra macchina soffiante: sull'orlo superiore del cilindro E E puossi collocare, se pur vuolsi, una cupola, la quale presterebbe questo vantaggio, che riterrebbe nel forno le particelle di carbone che potrebbero esserne lanciate fuori dalla corrente d'aria. Nel mezzo del forno, e sopra la lastra F F ponsi il crogiuolo A che è formato con calce viva ben cotta. Crogiuoli di questa fatta son facili a prepararsi prendendo un pezzo compatto di calce viva leggermente idraulica, che col mezzo di una sega o di un coltello si taglia in forma di prisma retto a base quadrata, dell'altezza di 12 a 15 cent. e di 8 a 10 cent. di lato. Se ne smussano gli spigoli, poi nella sua parte superiore, col mezzo di un trapano, si pratica una cavità C di ampiezza variabile, secondo i casi. La fig. 624 mostra come per alcune sperienze si possa nel crogiuolo A introdurre un altro crogiuolo minore D il quale si fa egualmente con un pezzo di calce viva, che se è compatto si lavora molto comodamente alla mano o col tornio.

Fig. 624



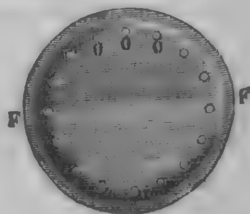


Fig. 625

Tali crogiuoli sono muniti di coperchi fatti essi pure con calce viva. Per le fusioni che esigono temperatura elevatissima non si adopra che il crogiuolo esterno A la cui cavità ha in tal caso 2 a 3 centim. di diametro e 5 a 6 centim. di profondità: le pareti hanno allora 3 a 4 centim. di spessezza; la base riesce alta 5 a 6 centim.

In un forno di questa costruzione usasi per combustibile un carbone denso (litantrace secco) (1) ridotto a piccoli frantumi della grossezza d'un pisello od al più di un'avellana. Il calore che si produce con un forno così disposto è gagliardo a segno, che per esso assai facilmente si porta a fusione il platino, il quale si ottiene in un bottone regolare, capace d'essere lavorato al martello, ed assai più malleabile che il platino ottenuto col metodo antico. Dalle sperienze del sig. Deville parrebbe dimostrato che a molto elevata temperatura il platino non solo si fonde, ma è capace di volatilizzarsi.

§ **1987**. — **Determinazione del platino nelle analisi.** — Insolubile negli acidi solforico, nitrico, cloridrico se puri, il platino si discioglie nell'acqua regia, onde è che questo reagente scegliesi sempre che torni necessario procedere all'analisi di materie platinifere. Abbiamo tuttavia accennato al caso speciale in cui l'argento ed il platino si trovino uniti in lega; nel qual caso l'acido nitrico mentre discioglie l'argento, discioglie altresì in tutto od in parte il platino (§ 1149).

Si determina il platino allo stato metallico. Per separarlo dalle soluzioni lo si precipita in tre modi: 1° allo stato di cloroplatinato d'ammoniaca; 2° allo stato di cloroplatinato di potassa; 3° allo stato di solfuro.

Pel primo modo di precipitazione, si satura l'acido eccedente con ammoniaca, lasciandovi tuttavia una sensibile acidità, poi al liquido si aggiunge un eccesso di cloridrato d'ammoniaca, e quindi una quantità notevole d'alcool. Questa operazione si fa convenientemente in un vaso di vetro alquanto alto, di cui si copre l'orifizio con un vetro da orologio, o con una lastra di vetro, e che poi si abbandona a sè per 24 ore. Si depone il precipitato di cloroplatinato d'ammoniaca in forma di grossi grani cristallini insolubili, i quali poi si raccolgono su di un filtro, si lavano con alcool a 80 centesimi, e si seccano col filtro. Questo, introdotto col precipitato in un crogiuolo di platino, vi si calcina in modo da convertirlo in platino metallico, che poi si

(1) Vi si può sostituire il coke, tuttochè con meno buono risultamento.

pesa insieme al crogiuolo. La calcinazione vuol essere condotta con molta precauzione affine di evitare la dispersione di una parte del platino durante la scomposizione del cloroplatinato d'ammoniaca.

Pel secondo modo di precipitazione si satura la soluzione, se acida, con alquanta potassa; si aggiunge quindi soluzione di cloruro di potassio, poi alcool assoluto. Dopo 24 ore di riposo si raccoglie su di un filtro pesato il cloroplatinato di potassa, che si secca, e si pesa. Prendesi quindi una boccetta di vetro A affilata (fig. 626)



Fig. 626

sopra un tubo ab, e pesata: in essa si introduce una certa quantità del cloroplatinato, che poi si scompone a moderato calore in una corrente di gas idrogeno secco, finchè dall'estremo b non si svolgono più vapori d'acido cloridrico. In questa operazione scomponsi il cloruro di platino; resta indecomposto il cloruro di potassio: allora si introduce acqua nella boccetta, e vi si scalda in modo da sciogliere il cloruro di potassio: si elimina l'acqua, si lava nella boccetta stessa il residuo di platino metallico, poi si riunisce la boccetta all'apparecchio a gas idrogeno, ed in una moderata corrente di questo gas si scalda il platino finchè sia compiutamente secco. Si pesa quindi la boccetta: dal peso del platino rinvenuto si deduce il peso del platino che era rappresentato dal precipitato che erasi pesato col filtro.

Nel terzo modo di precipitazione si fa passare una corrente di gas acido solfidrico nella soluzione, ovvero si aggiunge a questa una soluzione d'acido solfidrico, finchè sensibile sia l'odore di questo reagente: si scalda il liquido, e si filtra. Il solfuro raccolto si lava, si secca, si calcina in contatto dell'aria, e si pesa convertito in platino metallico.

Le reazioni sovra indicate serviranno nel maggior numero dei casi a separare il platino dai metalli che l'accompagnano nelle leghe.

Per le leghe d'argento e platino puossi seguire un procedimento che si fonda sulla insolubilità del platino nell'acido solforico concentrato, in cui l'argento si discioglie sotto l'influenza del calore (alla bollizione). La lega deve contenere 2 d'argento per 1 di platino; se essa non avesse questo titolo, converrebbe condurvela aggiungendovi la proporzione necessaria di argento: il bottone ottenuto si lavorerà al laminatoio onde conformarlo in una lamina sottile: questa, fatta reagire per qualche tempo con acido solforico a 66° A., e bollente, darà per residuo il platino; l'argento troverassi disciolto nell'acido solforico. Il platino lavato e seccato si peserà.

Le leghe di platino ed argento sono per lo più ramifere: per farne il saggio sopra descritto è mestieri coppellarle con una conveniente proporzione di piombo per eliminarne il rame. Si pesa il bottone ottenuto, che dà il peso cumulativo dell'argento e del platino, poi si compie il saggio separando l'argento dal platino nel modo descritto (1).

Giova qui rammentare che secondo le osservazioni di Pettenkoffer la presenza del platino nelle leghe metalliche è più frequente che non si pensi. Così il citato autore rinvenne il platino nell'oro che si trova per lo più come residuo dell'affinamento delle monete d'argento di antica coniatura, quando cioè queste si disciolgono nell'acido solforico per separarne l'argento dal rame.

§ **1988. — Applicazione del platino sugli altri metalli. —** Il precipuo pregio per cui il platino si distingue dagli altri metalli, è la sua inalterabilità per l'azione di pressochè tutti i chimici reagenti. Per questa ragione l'uso di vasi e recipienti di platino riesce opportunissimo ai chimici, e sarebbe assai più frequente che esso non è, se non vi facesse ostacolo il troppo alto prezzo a cui solo questo metallo puossi procacciare. Per tal ragione già da parecchi anni si cercò modo con cui si potessero coprire i metalli meno preziosi con uno strato di platino, tenue, perchè il costo ne riuscisse lieve, ma bastantemente resistente perchè proteggesse efficacemente il metallo sotto-

(1) Vedi per maggiori particolari intorno a questa maniera di saggi l'opera di Chaudet, l'*Art de l'essayeur*.

V. *Annales de chimie*, t. LXXXIX, p. 135.

posto dal contatto dei corpi che potessero alterarlo chimicamente. Dei procedimenti galvanici per la platinatura diremo più tardi; accenneremo qui agli altri modi di applicazione del platino pei quali non invocasi l'influenza diretta di una corrente elettrica.

Se si immerga in una soluzione di cloruro doppio di platino e di sodio (§ 1182) un oggetto di rame la cui superficie sia avvivata, ottiensi immediatamente la deposizione di uno strato di platino ridotto, aderente al rame. La soluzione del doppio cloruro vuole essere debole. Deposto essendosi il platino, è d'uopo seccare la superficie dell'oggetto, poi fregarla con forza col mezzo di un pannolino e con creta in polvere finissima. Una sola immersione non basta, ma con tre operazioni consecutive eseguite al modo descritto ottiensi uno strato di platino bastantemente forte perchè il rame riesca protetto contro l'azione dei vapori e dei liquidi acidi e corrosivi (1). Per quanto tuttavia è permesso di giudicare dal semplice enunciamento del metodo descritto, puossi argomentare che la platinatura ottenuta in tal guisa deve essere debole piuttosto che no, e superficiale, incapace perciò di resistere a quelle prove alle quali reggono gli strumenti di platino.

Più efficace, tuttochè certamente più costoso, deve essere il procedimento di Bromeis, il quale consiste nell'applicare sul rame uno strato di platino, e farvelo convenientemente aderente, operazione che i francesi chiamano *placage*.

Per platinare il rame egli si prepara con questo metallo una lastra di 10 a 12 millimetri di spessezza. Il rame deve essere d'ottima qualità e duttilissimo; la superficie della lastra bene uniforme e piana: si avviva la lastra collo scaldarla al rosso scuro, immergendola nell'acido solforico debole, e strofinandola poi con sabbia quarzosa fina, preparata colla levigazione. Lavasi la superficie della lastra con acqua pura, ed ancora umida si pone su di un piano orizzontale, e vi si fa cader sopra, col mezzo di un setaccio di filo metallico, della spugna di platino ridotta a polvere tenuissima: la lastra deve esserne coperta uniformemente. Dopo ciò sulla lastra compiutamente seccata si applicano fogli di platino sottili in numero di 2, 3 fino a 5, secondo la spessezza dello strato di platino di cui vuolsi coprire il rame: i fogli inferiori debbono essere alquanto meno larghi che la lastra; l'ultimo

(1) *Technologiste* 1847, p. 242.

deve aver tale larghezza e lunghezza da superare gli orli della lastra, e potersi tutto all'ingiro ripiegare sovr'essi. Nell'applicare i fogli di platino debbesi aver gran cura perchè la polvere di platino spugnoso non si sposti: essa infatti deve servire come mezzo di unione tra il rame ed i fogli di platino sovrapposti, e deve concorrere a dare spessezza allo strato di platino. Sulla lastra così preparata si applica una lastra sottile di rame, leggermente ossidata alla superficie, la quale si ripiega essa pure intorno agli orli della lastra da platinarsi. Questa così preparata si pone entro la muffola di un forno, o sopra una lastra di ferro, e si scalda rapidamente a calore rosso, poi si porta tra i cilindri di un laminatoio per mezzo ai quali convenientemente avvicinati la si fa passare parecchie volte, finchè siasi allungata a circa il doppio. La lastra sottile di rame che è sovrapposta ai fogli di platino non contrae aderenza, anzi di per sè si distacca; i fogli di platino per l'incontro aderiscono tra di loro ed al rame sottoposto in modo che si può procedere senza pericolo ad un secondo riscaldamento, e ad ulteriore lavoro del laminatoio affine di dare alla lastra platinata quella sottigliezza che si desidera.

Un altro procedimento, che secondo il sig. Bromeis riesce ancora meglio, consiste nell'applicare sopra il rame in lastra, di cui siasi avvivata convenientemente la superficie, uno strato sottilissimo d'argento con un procedimento d'argentatura a freddo (§ 1974) (1). Quando la lastra è bene inargentata, si lava con acqua, si secca, poi si procede alla platinatura nel modo istesso che fu descritto precedentemente: si comprende facilmente come l'argento divenga mezzo di unione tra il platino ed il rame, e quantunque in istrato sottilissimo produca l'effetto accennato operando a modo di saldatura.

Con un metodo analogo il chimico citato prepara lastre d'argento platinato e lastre di rame argentato coperto di uno strato di platino. Secondo le sue esperienze basta una lamella della spessezza di $^1/_{3000}$ di linea di platino per proteggere il rame, l'argento, dall'azione corrodente degli acidi.

(1) Si serve per tale oggetto il signor Bromeis d'una mescolanza di 1 parte di cloruro d'argento, 2 parti di cremore di tartaro, 1 parte di sale marino, ed 1 parte di carbonato di calce (*craie*), lavato e levigato. Con questo miscuglio inumidito con acqua si strofina la superficie del rame, facendo uso per ciò di un turacciolo di sovero.

Preparando una lastra di rame platinato, poi disciogliendone il rame col mezzo di un acido, si possono fabbricare lamine di platino che hanno da $^{3}/_{1000}$ a $^{1}/_{100}$ di linea di spessezza, e dotate ancora di bastevole coesione (1).

§ **1989. — Applicazione del platino sul vetro e sulla porcellana.** — Dicemmo a § 1673 che puossi il platino spugnoso ridotto a polvere tenuissima ed impastato con olio di trementina applicare sulle porcellane, e fissarvisi col mezzo del calore. Per questo medesimo scopo il sig. Ludersdorff, guidato da proprie sperienze, suggerisce il metodo seguente.

Disciogliesi platino nell'acqua regia, e si evapora la soluzione fino a secchezza di residuo, avvertendo tuttavia che non si cangi in protocloruro: il sale si discioglie tosto in un peso eguale al suo d'alcool rettificato (95 a 96 gradi centesimali): l'addizione dell'alcool devesi fare gradatamente: la soluzione ottenuta si mesce con 5 parti (per 1 di sale) di essenza di lavanda. Il liquido così preparato si può conservare senza alterazione: solo dopo lungo tempo esso si ispessisce alquanto per ossidazione dell'essenza.

Per ottenere il lustro metallico, si applica col pennello il liquido sopraddetto, stendendolo in istrato tanto uniforme quanto più si può: si lascia seccare l'oggetto all'aria, poi si cuoce al forno. La riduzione ha luogo a temperatura non molto elevata, ma se vuolsi che il lustro metallico riesca lodevole, è mestieri portare la temperatura al rosso vivo. Una temperatura troppo elevata sarebbe essa pure perniciosa, e lo strato metallico diventerebbe smorto, o si ridurrebbe anche a macchie interrotte. Una tale platinatura non si applica solo sulle porcellane verniciate, ma anche sul biscotto, sui grès, ecc. L'asprezza della superficie della porcellana non verniciata osta alla produzione di un lustro a modo di specchio: la porcellana platinata senza vernice prende l'apparenza del ferro non pulito, onde è che

(1) *Technologiste* 1852, p. 3.

Analogo al metodo di Pettenkoffer è quello del sig. Savard, il quale si contenta di fare coppie di lastre di rame e lastre di platino, avvivando dapprima le superficie di contatto: le coppie sovrappongonsi l'una all'altra, con interposizione di fogli di ferro (tole), fregati con aglio. Le coppie tutte sono riunite in un solo pacco tra due lastre di ferro, poi portate a calore intenso, quindi compresse, ed anche percosse: ciascuna coppia è poi lavorata al laminatoio. — *Technologiste* 1858, p. 293.

questo modo di platinatura si adatta benissimo agli oggetti d'arte e di adornamento.

Col metodo descritto di platinatura applicata al vetro il signor Ludersdorff riuscì a preparare specchi da sostituirsi ai metallici nella costruzione degli strumenti ottici. La superficie del vetro che sia coperta di uno strato uniforme di platino si converte infatti in un vero specchio metallico, che non ha l'inconveniente degli specchi comuni e di quelli fatti coll'argentatura del vetro (§ 1976), di riflettere cioè l'immagine raddoppiata degli oggetti. Nella fabbricazione degli specchi giova spesso, ad ottenere una superficie riflettente uniforme, l'applicare due volte consecutive la preparazione di platino, ed eseguire la cottura per ciascuna applicazione. La cottura si fa in una muffola: il vetro platinato si pone sopra uno strato di gesso calcinato. La soluzione di platino preparata come fu detto serve pure a rendere visibili le graduazioni dei termometri, delle campanelle graduate (1).

Oro.

§ **1990**. — Rammentiamo che ai §§ 1200 e seguenti abbiamo assai diffusamente tenuto discorso dell'oro e delle sue proprietà, come dei composti suoi diversi utili alle arti, e della loro preparazione, accennando altresì a parecchie utili applicazioni dei medesimi. A compiere la storia chimico-tecnica di questo metallo ci resta ora a tener discorso di alcuni procedimenti pratici, coi quali esso si estrae, o si purifica, o s'impiega nelle arti.

§ **1991**. — **Estrazione dell'oro dai suoi minerali.** — I metodi di estrazione dell'oro dai minerali variano a seconda delle circostanze nelle quali esso si presenta, e si riducono: 1° alla lavatura; 2° all'amalgamazione; 3° alla fusione con piombo e susseguente coppellazione.

§ **1992**. — *Lavatura delle sabbie e delle terre aurifere.* — La maggior parte dei fiumi che discendono da monti di formazione primitiva, e scorrono per lungo tratto tra tali terreni, giunti al piano vi

(1) *Technologiste* 1850, p. 7.

lasciano sabbie nelle quali l'oro s'incontra in quantità più o meno notevole, tale talvolta da promettere un discreto guadagno a chi si adopera nell'estrarnelo. Le miniere d'oro tanto rinomate del Chilì, del Brasile, della Colombia, del Messico; quelle dei monti Ourali e dell'Altai in Siberia; quelle dell'Africa presso i fiumi Niger, Gambia, Senegal, ecc.; quelle più recentemente scoperte nella California, a S. Francisco ed a Sacramento, e finalmente quelle che da pochi anni si rinvennero nell'Australia, sono costituite da depositi di sabbie o terre aurifere, trascinate e deposte dalle acque dei fiumi. Particolarmente conosciute siccome aurifere sono le sabbie del Reno, specialmente tra Basilea e Manheim, le quali possono con profitto lavorarsi per l'estrazione del metallo. Il Piemonte presenta l'oro nelle sabbie dei letti di alcuni dei suoi fiumi, quali l'Orco, la Dora Baltea, l'Elvo, il Po, la Sesia, il Ticino, ecc.

La natura stessa insegnò all'uomo l'arte del separare, col mezzo delle lavature, l'oro dalle materie terrose che lo accompagnano. La densità grandemente diversa dell'oro e delle terre alle quali esso è associato, è il fondamento dei procedimenti di lavatura, i quali sono una imitazione di quanto talvolta incontrasi fatto naturalmente nei letti dei fiumi e dei torrenti, nelle cui parti profonde rinvengonsi le pagliuole d'oro, siccome residuo d'una lavatura delle terre avvenuta spontaneamente per opera delle acque scorrenti.

§ **1993**. — Il lavoro dei cercatori d'oro nelle sabbie dei fiumi e nei terreni di alluvione consiste nel diluire la materia terrosa nell'acqua e far sì che questa trascini seco le parti più leggere, lasciando come residuo l'oro insieme alle materie più dense.

Nell'America del Sud la lavatura delle terre aurifere si fa alla mano, e col mezzo d'uno strumento che è rappresentato dalla fig. 627. Esso è una coppa di ferro o di zinco assai larga, poco profonda, con un pozzetto nel suo mezzo: in essa si pone la sabbia o la terra aurifera da lavarsi in quantità di 10 chilogrammi incirca: s'immolla e si diluisce la terra con acqua, e la coppa s'immerge entro un bacino od un rivo, in cui, imprimendo alla coppa un movimento di rotazione, ed inclinandola spesso or qua or là verso i suoi orli, si fa in modo che l'acqua trascini con sè le materie più leggere. L'oro, come più denso, si riunisce in fondo

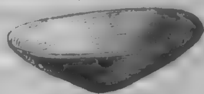


Fig. 627

alla coppa, e dopo di un certo tempo e di ripetute lavature lo si raccoglie.

In Ungheria la lavatura delle terre aurifere si fa sopra tavole inclinate, nelle quali sono praticate fosse trasversali. L'inclinazione delle tavole vuol essere proporzionata alla natura della materia da lavarsi. La sabbia aurifera è collocata nella fossa superiore della tavola, su cui fassi pervenire una corrente d'acqua: questa dilava la sabbia, e ne esporta le parti più leggere: frattanto l'oro e la parte più densa della matrice, di fossa in fossa vanno cadendo, e si raccolgono nella fossa inferiore.

Nel Brasile usavasi anticamente scavare il suolo finchè si giungesse allo strato delle terre aurifere, detto *cascalho;* questo rompevasi con picconi, e portavasi entro recipienti di legno più stretti al loro fondo che alla bocca, i quali ponevansi in una corrente d'acqua; la materia in essi contenuta si scuoteva e si agitava coll'acqua, mentre la corrente di questa trascinava con sè le materie terrose, rimanendo in fondo del recipiente le particelle metalliche. Al presente usasi scavare il suolo, e, scoperto il letto delle terre aurifere, condurvi una corrente d'acqua, così che la lavatura si fa sul luogo stesso della miniera, senza che sia d'uopo di trasportare il cascalho dal suo giacimento al luogo dove si lava.

Alle miniere dei monti Urali le sabbie aurifere sono poste entro casse il cui fondo è traversato da fori del diametro di 2 centimetri. Una corrente d'acqua perviene sopra la sabbia, e passa pei fori, trascinando seco le parti più sottili, poi cade sopra tavole inclinate coperte di tela: sovr'esse l'acqua scorrendo trasporta le materie meno dense; un operaio riconduce con una specie di scopa la materia deposta dall'acqua verso la parte superiore della tavola, dove dopo un certo tempo si trovano radunate le pagliuole d'oro insieme colle materie minerali più dense che l'accompagnano. La sabbia così arricchita è lavata una seconda volta sopra tavole di minori dimensioni. Dal prodotto ottenuto si separa poi col mezzo della calamita l'ossido di ferro magnetico che lo accompagna, poi fondesi la polvere d'oro impura in un crogiuolo: l'oro si aduna in fondo; sovr'esso trovasi una scoria che tiene oro frammisto in pagliuole non fuse od in goccioline: si tritura questa scoria, e si sottopone all'amalgamazione(1).

(1) Il procedimento della lavatura è applicato nel Cheshire a Fordsham per la

Sarebbe inutile l'entrare in maggiori particolari intorno alle diverse maniere colle quali si conduce l'operazione della lavatura delle sabbie e terre aurifere. In generale puossi dire che la lavatura non fornisce di per sè che una frazione dell'oro che potrebbesi ricavare dalle sabbie o terre aurifere, e che più giovevole è in generale non spingere la lavatura che fino ad un certo grado di concentrazione, e sottoporre quindi le sabbie, o terre arricchite, all'amalgamazione od alla fusione.

§ **1994**. — L'oro nativo incontrasi pure assai frequentemente nelle rocce quarzose, come pure nei graniti, nei porfidi, nelle sieniti, ecc. Nel lavoro meccanico del rompere cotali rocce spesso s'incontrano masse d'oro di qualche volume, in forma di foglioline, di venuzze o di grani, che hanno volume assai notevole e che possono tosto isolarsi. Per lo più tuttavia le masse d'oro disseminate nelle rocce sono di troppo piccol volume perchè in tal guisa se ne possano estrarre: torna allora necessario triturare e ridurre in polvere con peste o macine la roccia aurifera, quindi sottoporla alla lavatura perchè come da una sabbia aurifera se ne estragga l'oro, ovvero trattare il residuo della lavatura, non spinta oltre ad un certo limite, col mezzo dell'amalgamazione.

§ **1995**. — Dalle piriti, che spesso sono notevolmente aurifere, si estrae l'oro con metodi distinti: *a)* l'uno quello delle lavature; *b)* l'altro quello dell'amalgamazione; *c)* un terzo metodo consiste nel fonderle con piombo in modo da ottenere una lega, da cui mediante la coppellazione si estrae l'oro.

a) Lavatura delle piriti. — Nell'America del Sud usasi macinare le piriti aurifere, bagnare con acqua la polvere sottile ottenuta, e sottoporla alla lavatura entro fosse, nelle quali si conduce una corrente d'acqua; da questa prima operazione raccogliesi una piccola porzione dell'oro in particelle finissime: la pirite così lavata una prima volta, è posta in mucchi, ed abbandonata a sè per 8 o 10 mesi a sfiorire; quindi macinasi, e nuovamente si lava, con che si estrae una nuova quantità d'oro eguale alla precedente. Secondo le osservazioni del sig. Boussingault, si potrebbe accelerare di molto l'opera-

estrazione dell'oro dal quarzo aurifero; si sottopone il quarzo ad una calcinazione; esso diventa per ciò fragile, e si tritura facilmente: si procede allora alla lavatura; l'operazione si compie colla amalgamazione. — *Technologiste* 1858, p. 139.

zione col far precedere all'operazione della lavatura una torrefazione: la pirite in tal modo disgregata, e sottoposta quindi alla macinazione ed alla lavatura, darebbe più facilmente e più speditamente l'oro che essa contiene. Del resto la semplice lavatura è lontana dall'estrarre tutto l'oro dalle piriti: il sig. Boussingault potè ancora coll'amalgamazione ricavare una notevole proporzione d'oro dalla fanghiglia, che come inutile si rigetta dai Neri che attendono al lavoro descritto.

§ **1996**. — *b*) Più efficace è il metodo d'amalgamazione col quale le piriti peste e macinate sono trattate con una conveniente proporzione di mercurio per estrarne l'oro in forma d'amalgama. Questa operazione è da lunghissimo tempo praticata nelle miniere del Piemonte, dell'Ossola, di Val di Sesia. Il minerale, che oltre alle piriti di ferro contiene blenda e galena, è sottoposto dapprima ad una cernita, poi ad una triturazione col mezzo di macine, che lo riducono in frammenti di m. 0,004 a 0,005 di diametro, i quali vengono portati al mulino d'amalgamazione. La figura 628 rappresenta la forma che dassi a questo apparecchio: A B è un robusto tino formato con doghe di legno, cerchiato di ferro, e solidamente fissato sopra un'intelaiatura di travi. Sul fondo del tino sta una macina fissa *cd*; sovra essa è collocata una macina EF mobile, la quale è scavata nel mezzo a modo d'imbuto. Un albero verticale HI, sostenuto da un cuscinetto G, porta un'armatura di ferro LMNO, mercè cui il movimento di rotazione, che esso riceve da una macchina idraulica, è per opportuno congegno di ruote dentate comunicato alla macina EF. Nel molino s'introduce una piccola quantità di minerale con una quantità d'acqua che superi il livello superiore della macina mobile. S'imprime a questa un movimento colla velocità di 20 giri per minuto; il movimento è comunicato puranche all'acqua, sia per la rotazione della macina, sia per l'azione dell'armatura LMNO, la quale fa l'ufficio di agitatore. La prima porzione di minerale essendo triturata, se ne aggiunge una seconda, indi una terza, di modo che la carica del molino può ascendere a 30 chilogr. Dopo triturazione compiuta si versano nel molino

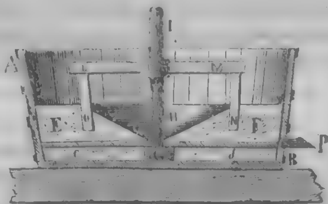


Fig. 628

250 gr. di mercurio, poi si continua la macinatura, la quale ha ora per effetto l'amalgamazione dell'oro; questa è compiuta dopo 24 ore di lavoro. Allo spirare di questo tempo apresi la canna di scolo P, e se ne fa fluire l'amalgama e la fanghiglia. Quella si separa da questa colla lavatura. Dall'amalgama si separa colla pressione il mercurio eccedente: quando si raccolsero, per via di ripetute operazioni, 4 chil. e $^1/_2$ incirca di amalgama, si procede alla distillazione, da cui si ricava chil. 1 $^1/_2$ incirca d'oro (1).

In questi ultimi tempi si trovò giovevole il sottoporre le piriti ad una operazione di torrefazione, col cui mezzo se ne ricava solfuro di arsenico: certamente le piriti così trattate debbono riuscire più facili a triturarsi ed amalgamarsi.

§ **1996** *bis*. — I molini d'amalgamazione che si adoprano nel Tirolo non differiscono essenzialmente da quelli che abbiamo testè descritti; ma sono disposti per modo che la materia già sottoposta all'amalgamazione in un molino, passi ad ulteriore ed identico lavoro in un secondo ed in un terzo, prima d'essere rigettata siccome inutile. Così l'estrazione dell'oro deve riuscire più facilmente compiuta. La disposizione dei molini di amalgamazione del Tirolo è rappresentata dalla fig. 629. Una cassola di ferraccio *c d e f* fa qui l'ufficio di macina fissa; essa

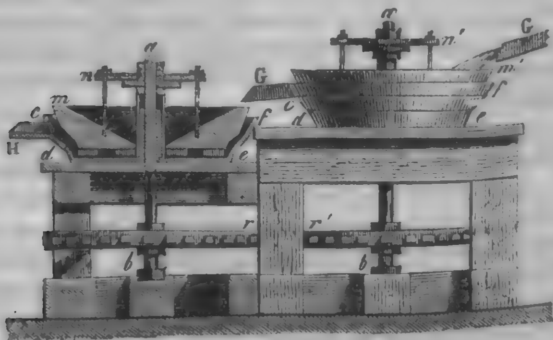


Fig. 629

(1) Vedi Barruel, *Traité de chimie technique*, t. IV, p. 039.

ha la forma di un truogolo circolare, pel cui centro passa un'asta verticale *a b*, che col mezzo di un'armatura di ferro *n n'* si unisce alla macina mobile *m m'*; le ruote dentate *r r'* sono disposte ed ingranate in modo che il movimento che si comunica ad una di esse si trasmetta a due altre adiacenti, così che tre o più molini risultino in certo modo solidarii nel loro movimento. La macina *mm'* è di legno; essa non combacia colla superficie interna della macina esterna, ma ne è discosta di 2 centim. incirca, e sulla sua superficie convessa stanno parecchie piccole palette alte 1 centim., le quali sono destinate ad agitare il mercurio e metterlo in contatto colla materia da amalgamarsi. I parecchi molini che sono insieme accozzati, son disposti l'uno sull'altro a gradinata (*en cascade*), così che la materia già stata lavorata nel molino superiore viene per mezzo della doccia G condotta nel molino sottoposto, da cui essa è poi versata in un terzo molino per mezzo della doccia G', che poi per la doccia H si elimina. La macina *m m'* è incavata a modo d'imbuto; egli è in questa cavità che s'introduce la materia convertita con acqua in fanghiglia, la quale passa per la cavità stessa nello spazio compreso tra le due macine, poi risalendo verso la doccia di scolo si versa per questa nel molino sottostante. La pirite è dapprima ridotta in polvere sottile col mezzo delle peste, poi bagnata con acqua; essa è così disposta all'amalgamazione: ogni molino riceve 25 chil. di mercurio, che vi formano uno strato di 1 centim. d'altezza; dassi alla macina superiore la velocità di 15 a 20 giri per minuto: le palette di cui essa è provveduta smuovono il mercurio e ne procurano la mescolanza colla materia da amalgamarsi.

Un sistema così disposto si presta ad un lavoro continuo: infatti quando l'amalgamazione ha durato per qualche tempo nel molino superiore, basta versare in esso nuova materia da amalgamarsi ridotta con acqua a poltiglia, perchè la materia già lavorata fluisca nel secondo molino a subire una seconda amalgamazione; e così per lo stesso meccanismo operandosi il travaso da questo nel terzo o nel quarto molino, la materia deve trovarsi esaurita per quasi compiuta sottrazione dell'oro. Dopo quattro settimane di lavoro non interrotto, si raccoglie l'amalgama, che si lavora esprimendone il mercurio eccedente, e sottoponendo la parte solida alla distillazione (1).

(1) Puossi puranche fondere i minerali auriferi solforati in una metallina, quindi trattar questa per amalgamazione, come dicemmo praticarsi pei minerali argentiferi.

c) Il terzo procedimento, che prende il nome di *imbevimento* (*imbibition* dei Francesi, *eintränkarbeit* dei Tedeschi), si applica specialmente ai solfuri metallici auriferi (che possono essere ancora ramiferi ed argentiferi). Questi minerali si sottopongono all'abbrustolamento, poi si fondono in una metallina, in cui l'oro viene a concentrarsi. Questa si torrefà, poi si tratta in un forno di riduzione con litargirio o piombo, per modo da ottenere un piombo greggio aurifero (anche argentifero e ramifero), dal quale, col mezzo della coppellazione, si ricava l'oro in lega coll'argento e con alquanto rame.

§ **1997**. — L'oro nativo che si ricava vuoi dalle sabbie e terre di alluvione, vuoi dai quarzi e dalle rocce aurifere, non è oro puro; esso trovasi sempre unito ad una più o meno notevole proporzione di argento, talvolta eziandio a rame e ferro, a bismuto, platino, antimonio e solfo.

Fuvvi opinione che sempre l'oro e l'argento si rinvenissero uniti in proporzioni definite: se non che troppo variabili sono le composizioni di queste leghe naturali perchè tale sentenza possa ritenersi per vera. In natura si incontrano tuttavia leghe di tal natura: tale è quella che dicesi *electrum*, composta da 4 parti d'oro ed 1 d'argento (presso a poco 2 eq. d'oro per 1 d'argento); altre leghe in proporzioni definite furono descritte da Boussingault. Secondo il sig. Levol la composizione dell'oro nativo si approssimerebbe a quella delle leghe in proporzioni definite, espresse dalle formole $AgAu^6$ — $AgAu^8$ — $AgAu^{12}$ — $AgAu^{14}$ — $AgAu^{18}$ — $AgAu^{58}$.

§ **1998**. — All'esposizione dei procedimenti di estrazione dell'oro, dei quali abbiamo tenuto discorso nei paragrafi precedenti, facciamo tener dietro un cenno di alcuni metodi più recentemente proposti siccome acconci al conseguimento del fine stesso, e forse utilmente applicabili nella pratica.

§ **1999**. — Per l'estrazione dell'oro dai minerali di Chessy (misti di solfuri di ferro, zinco e rame, contenenti piccolissime proporzioni d'oro) propongono i signori Allain e Bartenbach di procedere come segue. Il minerale è torrefatto, poi ridotto in polvere, e nuovamente torrefatto: lo si impasta allora con acido solforico a 66°A., e si torrefà una terza volta (i vapori d'acido solforoso e d'acido solforico si conducono nelle camere di piombo, perciò non vanno perduti; per tal modo anzi si ha per prodotto d'ogni torrefazione nuovo acido solforico). Il residuo si tratta con acido solforico debole; si ha soluzione

di solfati di ferro, di zinco e di rame. Il residuo si tratta con acqua regia (6 parti d'acido cloridrico ed 1 d'acido nitrico): il liquido contiene cloruri di ferro, di rame e d'oro: lo si fa reagire con ferro metallico, il quale precipita l'oro ed il rame: non resta più che a separare il rame dall'oro, il che non presenta difficoltà, siccome vedremo (1).

§ **2000**. Il sig. Plattner propose, ora fanno alcuni anni, un procedimento col quale si potesse estrarre l'oro da minerali assai poveri cui non convenisse trattare nè per lavatura nè per fusione. Esso si fonda sull'azione rapida cui esercita il cloro umido sopra l'oro, convertendolo prontamente in cloruro. I minerali solforati ed arseniferi debbono essere dapprima sottoposti ad una torrefazione per cui si discaccino interamente il solfo e l'arsenico: il ferro, il rame e gli altri metalli compagni si convertono in ossidi: l'oro si conserva allo stato metallico. Il minerale torrefatto ed inumidito con acqua si pone entro un recipiente di legno, internamente spalmato di bitume naturale (asfalto), poi si conduce a reagire sovra esso gas cloro, lavato a dovere, perchè riesca privo d'acido cloridrico. Il cloro reagendo sull'oro il converte in cloruro solubile. La materia così trattata, si liscivia con acqua: procedendo metodicamente puossi ottenere una soluzione concentrata, la quale contiene cloruro d'oro misto a piccola quantità di cloruro di ferro, ecc. Per precipitarne l'oro, lo si acidula con acido cloridrico, poi vi si aggiunge soluzione di solfato di protossido di ferro: l'oro si precipita ridotto. Alcune avvertenze sono necessarie perchè questo procedimento dia risultati soddisfacenti. 1° La torrefazione vuol essere spinta innanzi quanto è possibile, affinchè si eliminino l'arsenico ed il solfo, i quali assorbirebbero grandi quantità di cloro, con formazione di cloruro di solfo, e di cloruro di arsenico. 2° Il gas cloro deve essere libero da mescolanza d'acido cloridrico: questo acido infatti discioglierebbe gli ossidi metallici in cloruri solubili, i quali si mescolerebbero colla soluzione del cloruro d'oro. Oltracciò l'acido cloridrico, reagendo con solfuri metallici (2), darebbe occasione a svolgimento d'acido solfidrico, il quale convertirebbe l'oro in solfuro insolubile: questo fatto basterebbe a render nullo il risultamento dell'operazione.

(1) *Technologiste* 1850, p. 177.

(2) Il bisolfuro di ferro torrefatto si converte in sesquisolfuro, ed anche in monosolfuro, che reagendo coll'acido cloridrico produce acido solfidrico.

Ancora un'osservazione torna opportuna. Se, come accade per lo più, la materia aurifera è contemporaneamente argentifera, l'argento si converte in cloruro, il quale rimane nella materia lisciviata, come sale insolubile nell'acqua: tuttavia se avvenga che l'acqua di lavatura riesca molto carica di cloruri metallici, potrà una parte del cloruro d'argento sciogliervisi, e quindi, precipitandosi, mescolarsi coll'oro ridotto, per modo che questo riuscirebbe argentifero (1).

Se si volesse trarre partito del cloruro d'argento, gioverebbe, dopo l'estrazione del cloruro d'oro, lisciviare il residuo con soluzione calda di cloruro di sodio (2).

Col procedimento sopra descritto il sig. Plattner riuscì a lavorare per l'estrazione dell'oro residui di solfuri metallici arseniferi, i quali non contenevano che $^1/_{38400}$ ad $^1/_{32000}$ d'oro, nell'officina di Reichenstein in Silesia.

Le sperienze del sig. Richter dimostrarono l'efficacia del metodo di Plattner, nel trattamento dei minerali solforati non solo, ma anche dei minerali quarzosi auriferi; questi debbono tuttavia essere torrefatti accuratamente, non solo perchè perdano della loro coesione, ma altresì perchè se ne ossidi compiutamente il ferro. A vece del cloro gasoso puossi impiegare una soluzione concentrata di cloro nell'acqua. Il minerale si dispone in tal caso in un apparecchio a filtrazione, e sovr'esso si versa l'acqua di cloro, la quale discioglie l'oro; la soluzione si spilla dalla parte inferiore del vaso, e se avesse ancora forte odore di cloro, si riverserebbe sul medesimo minerale. Per precipitare l'oro col mezzo del solfato di protossido di ferro è necessario discacciare l'eccesso di cloro col riscaldamento (3).

§ 2001. — **Determinazione dell'oro; sua separazione dagli altri metalli.** — Nelle analisi l'oro si determina sempre allo stato metallico. A tale determinazione si presta questo metallo per la sua inalterabilità in contatto dell'aria anche a temperature elevate; per la sua fissità entro i limiti di temperatura ai quali lo si sottopone nei procedimenti analitici; per la facilità colla quale i suoi ossidi e solfuri si riducono per semplice riscaldamento; finalmente per la facilità

(1) La presenza di molto argento potrebbe rendere difficile ed inefficace l'applicazione del procedimento in questione.

(2) Vedi Plattner, *Die probirkunst mit dem löthrohr*. Leipzig 1853, p. 574.

(3) *Technologiste* 1852, pag. 1.

colla quale esso si riduce per via umida mercè l'azione di corpi ossidabili, quali sono l'acido ossalico, il solfato di protossido di ferro, che sono i reagenti più spesso adoperati a tale oggetto. Quando pertanto si abbia l'oro salificato da acidi volatili, basterà a determinarne la quantità il sottoporre il composto alla calcinazione, e pesare il residuo. L'operazione deve condursi a calore rosso vivo. Serve a tale uso un crogiuolino di platino o di porcellana.

Per precipitare l'oro dalla soluzione di uno dei suoi sali (ad esempio dei suoi cloruri), si acidula la soluzione con alquanto acido cloridrico, poi vi si aggiunge una soluzione di solfato di protossido di ferro, e si scalda il miscuglio dolcemente: l'oro si separa sotto forma di polvere sottile, ridotto allo stato metallico. Questa operazione si fa opportunamente in una cassola di porcellana, da cui riesce facile il distaccare le particelle d'oro che vi si facessero aderenti durante la precipitazione. L'oro si raccoglie su di un filtro, vi si lava, e dopo incenerimento del filtro, si pesa. È necessario per questa determinazione che la soluzione aurifera non contenga acido nitrico libero: se v'ha acido nitrico è d'uopo distruggerlo facendo reagire la soluzione per qualche tempo a caldo con acido cloridrico.

La precipitazione dell'oro si fa eziandio molto opportunamente col mezzo dell'acido ossalico. Alla soluzione aurifera (la quale non deve contenere acido nitrico libero) si aggiunge alquanto ossalato d'ammoniaca, quindi poco acido cloridrico puro: il miscuglio contenuto in un bicchier di vetro si copre con lastra di vetro, e si pone in luogo tiepido, dove si lascia per due giorni: allo spirare di questi l'oro si trova interamente precipitato in forma di pagliuole giallo-dorate, che si lavano, si seccano, e si pesano.

Quando si voglia precipitare l'oro in solfuro, si aggiungerà acqua alla soluzione aurifera, poscia vi si farà passare una corrente d'acido solfidrico fino a rifiuto: il solfuro raccolto su di un filtro, seccato e calcinato, si peserà, e sarà oro metallico.

Le reazioni succennate colle quali si determina l'oro nelle analisi saranno pur quelle che nella maggior parte dei casi serviranno a separarlo dai metalli coi quali esso possa venire associato. Si rammenti di più che l'oro non si discioglie negli acidi nitrico, solforico, cloridrico, e si avrà in questa proprietà un mezzo di separazione dell'oro da quei metalli sui quali questi acidi esercitano un'azione discioglìente.

§ 2002. — **Saggio di un minerale aurifero.** — Il metodo più comune col quale si procede al saggio di un minerale aurifero consiste nel trattarlo in modo che l'oro cui esso contiene si unisca ad una certa quantità di piombo, da cui quindi col mezzo della coppellazione quello si estrae. Le leghe di piombo e d'oro si comportano infatti alla coppellazione come le leghe di piombo e d'argento: il piombo ossidandosi viene assorbito dalla coppella, l'oro rimane in forma di bottoncino, che si pesa. È naturale che se il minerale è ad un tempo aurifero ed argentifero, la coppellazione dia un bottone d'una lega contenente oro ed argento ad un tempo: da questa puossi poi con opportune operazioni separare l'un metallo dall'altro.

La proporzione dell'oro è generalmente scarsa nei minerali; per ciò si rende necessario di operare sopra proporzioni alquanto considerevoli, le quali oscillano da 25 a 50 gr.

Allorquando il minerale aurifero contiene ossido o solfuro di piombo in quantità sufficiente perchè dalla riduzione si ottenga un bottone di piombo di qualche rilievo, si procede a trattarlo in un crogiuolo di terra refrattaria come se fosse un minerale argentifero, e seguendo le norme che accennammo parlando dei saggi dei minerali piombiferi ed argentiferi (§ 1807 e 1957). Quando per l'incontro il minerale o non è piombifero, o contiene di questo metallo una troppo tenue proporzione, d'uopo è fonderlo in un crogiuolo con flusso nero e litargirio. I minerali costituiti da matrice quarzosa o terrosa, e misti con solfuri ed arseniuri metallici, come piriti di ferro e di rame, trattansi altresì per fusione con addizione di litargirio, ovvero con misto di litargirio e di nitro.

Un procedimento a cui spesso si ricorre per la determinazione dell'oro nei minerali piritosi non piombiferi consiste nel torrefare il minerale, quindi scorificarlo con piombo, e finalmente nel coppellare il piombo metallico superstite. La torrefazione consiste nel sottoporre il minerale ridotto in polvere a moderato e graduato riscaldamento in contatto dell'aria. Adopransi per tal uopo cassette ampie e di pareti poco elevate (lunghe e larghe circa 1 decimetro, alte 2 centimetri al più), nelle quali ponsi una certa quantità del minerale polverizzato (da 80 a 100 gr.): la cassetta, detta *tet* dai Francesi, si pone nella muffola di un forno a coppella, e vi si scalda gradatamente: tosto che il minerale è invaso dal calore se ne sviluppa solfo, che arde alla superficie del minerale; se questo è arsenifero se ne svolge

eziandio acido arsenioso. A misura che la torrefazione progredisce si può aumentare la temperatura: il minerale d'altronde si ossida a dispendio dell'aria circolante nella muffola; il ferro, il rame passano allo stato d'ossido. Si favorisce l'ossidazione smuovendo il minerale con un'asticella di ferro ricurva in punta. La seconda operazione consiste nel fondere il minerale insieme con piombo, in contatto dell'aria; una parte del piombo si converte in litargirio che si unisce agli ossidi metallici, un'altra parte conserva lo stato metallico, e trae con sè quanto v'ha d'oro nel minerale. Questa operazione si eseguisce entro piccole coppe di terra refrattaria di forma analoga a quella delle coppelle, più basse tuttavia, e di alquanto più ampia capacità, alle quali dassi il nome di *scorificatori*. Si fa mescolanza di piombo povero granulato (1) e di minerale torrefatto, e questa s'introduce nello scorificatore, che si porta entro la muffola di un forno a coppella, dove lo si scalda fortemente: il piombo comincia a fondersi, poi si ossida alla superficie: il litargirio che si forma reagisce cogli ossidi metallici, e con essi genera una scoria, la quale in principio è soda, poi diventa pastosa, ed infine liquida. La scorificazione si favorisce collo smuovere di quando in quando gli ossidi galleggianti sulla superficie del piombo per porli a contatto col litargirio. La scorificazione è compiuta quando le scorie sono perfettamente liquide, il che si riconosce all'immergervi la punta ricurva di un'asticella di ferro, che fattasi rossa di fuoco, ed estratta dalla scoria, ne trascina una piccola porzione con sè, la quale deve tosto cadere nel sottoposto scorificatore come gocciola di un corpo liquido affatto. In questa operazione gli ossidi metallici si uniscono a quella parte di piombo che si ossida: i metalli non ossidabili, quali sono l'oro, e se vi si trova l'argento, si disciolgono nel piombo non ossidato, che resta coperto dalla scoria. Giunta a termine la scorificazione, si afferra con una tenaglia lo scorificatore, e si versa il tutto in uno stampo emisferico incavato in una lastra di rame o di ferro, in cui il piombo coperto dalla scoria si solidifica. Dopo il raffredda-

(1) Si granula il piombo col fonderlo e versarlo entro una coppa di legno unta di grasso, e lasciandolo raffreddarsi finchè si scorga che esso comincia a solidificarsi; a quel punto lo si spinge in alto, e lo si riceve nel suo cadere entro la coppa sicchè esso venga a percuotervi alquanto violentemente: la massa metallica, già quasi solida, si divide così in parti, le quali col ripetere l'atto medesimo parecchie volte si dividono in grani minori.

mento riesce facile staccare con alcuni colpi di martello la scoria vetrosa e fragile dal bottone di piombo. È cosa utile, per dare perfetta liquidità alle scorie, l'aggiungervi, verso il termine dell'operazione, alquanto borace vetrificato.

La proporzione di piombo da impiegarsi per la scorificazione deve variare secondo la natura del minerale. Il piombo che si ricava da questa operazione si sottopone alla coppellazione (1).

Quanto al bottone che con questa ultima operazione si conseguisce, lo si esamina per vedere se sia argentifero o no. Per lo più trattato con acido nitrico puro lo si discioglie in parte lasciando un residuo insolubile d'oro.

Secondo Boussingault si potrebbero sottoporre ad un saggio esatto le piriti aurifere sottoponendole ad una torrefazione, operazione mercè cui il ferro si cangia in ossido leggerissimo, che puossi eliminare con una operazione di lavatura. Certamente con un cosiffatto procedere si potrebbe concentrare a piccol volume l'oro di una grande quantità di minerale, ed il residuo riuscirebbe facile a scorificarsi con una piccola quantità di piombo.

Pei solfuri metallici e solfoarseniuri auriferi il sig. Plattner consiglia l'applicazione del metodo che abbiamo già descritto al § 2000. Un peso determinato di minerale si sottopone ad un'accurata torrefazione, poi inumidita con acqua si sottopone ad una corrente di gas cloro, privato d'acido cloridrico, finchè più non abbia luogo assorbimento. La materia così trattata si liscivia con acqua, e dal liquido ottenuto si precipita l'oro metallico col mezzo del solfato di protossido di ferro. Per le precauzioni da seguirsi in questo modo di sperimentare vedasi quanto dicemmo al § 2000.

§ 2003. — **Analisi di una lega d'oro e d'argento.** — La separazione di questi due metalli si fonda sulla solubilità dell'argento

(1) Pei minerali poveri, che pur sono i più frequenti che si presentano al saggio, usiamo di pesarne, dopo la torrefazione, 50 gr., cui dividiamo in 5 parti di 10 gr.; ciascuna di queste si scorifica in uno scorificatoio con 90 gr. di piombo; si ottengono 5 bottoni di piombo, ciascuno pesante da 45 a 50 gr. Per coppellare cotesti piombi usansi 5 coppelle grandi, nelle quali l'operazione si spinge fino a tal segno che non vi rimanga più che 4 a 5 gr. di piombo, poi questo si versa rapidamente in una piccola coppa di rame; la quale pertanto riceve i piombi delle 5 coppellazioni imperfette; la massa di piombo residua si coppella poi tutta fino ad ottenimento di un bottoncino che rappresenta l'oro di 50 gr. di minerale torrefatto.

nell'acido nitrico e nell'acido solforico, reagenti ai quali resiste l'oro senza alterarsi. Se dunque si abbia una lega d'oro e d'argento, e si tratti a caldo con uno degli acidi menzionati, si otterrà disciolto l'argento in solfato o nitrato; l'oro rimarrà come residuo. Secondo che vario è il tenore della lega analizzata, otterrassi l'oro ora sotto forma di lamella soda e coerente, ora sotto quella di una polvere più o meno tenue: l'oro così ottenuto, lavato accuratamente, poi scaldato a rosso, si pesa. L'oro diviso, che in tali saggi si ricava, non ha l'aspetto metallico, ma l'acquista col mezzo della calcinazione a cui si sottopone. Supponendo che la lega sia puramente d'oro e d'argento, questo si determina per differenza.

Se la lega che così si saggia è contemporaneamente ramifera, e questo è il caso più frequente, l'acido nitrico od il solforico discioglieranno insieme all'argento il rame. In tal caso sarà da determinarsi l'argento, il che si potrebbe eseguire col precipitarlo in cloruro. Il rame si determinerebbe per differenza.

Il caso di una lega ternaria di rame, oro ed argento, è quello che più spesso si presenta nel saggio delle monete d'oro. Queste, come dicemmo, hanno titolo legale di $^{900}/_{1000}$ (§ 1228): contengono perciò $^{100}/_{1000}$ di rame; ma spesso esse sono sensibilmente argentifere: è facile il conoscerle per tali, a ciò che il loro colore è volgente al giallo-verde. La presenza dell'argento è così frequente nelle leghe d'oro e di rame, che il saggio di queste deve sempre condursi in maniera che l'argento si separi dall'oro. Un'avvertenza debbesi qui avere, ed è che se abbiasi una lega d'oro e d'argento, in cui questo stia all'oro in ragione minore di $^3/_4$ ad $^1/_4$, l'acido nitrico o l'acido solforico non valgono a discioglierne per intero l'argento, il quale trovasi protetto dall'oro, e sottratto alla chimica reazione di ossidazione. Per ciò torna necessario il fare artificialmente in modo che la lega venga ad avere la composizione di 3 d'argento ed 1 d'oro, operazione che prende il nome di *inquartazione*, dopo la quale si procede alla separazione dell'oro dall'argento, operazione questa a cui si dà il nome di *spartimento* (*départ* dei Francesi). Pertanto il saggio della lega delle monete d'oro deve condursi nel modo seguente: si pesa gr. 0,500 della lega, giacchè egli è sempre sopra tal peso che si eseguisce il saggio. In una coppella portata a rosso nella muffola si pone la quantità necessaria di piombo per eliminare interamente il rame: l'esperienza ha fatto conoscere, che per $^1/_2$ gr. di lega al titolo appros-

simativo di $^{900}/_{1000}$ richieggonsi 5 gr. di piombo. Allorchè questo metallo si mostra fuso, vi si porta sopra un cartoccino di carta, in cui si posero gr. 0,500 della lega, e gr. 1,500 d'argento (1). Le materie metalliche fondonsi immediatamente insieme, e la coppellazione s'incomincia: trattandosi qui di determinare soltanto l'oro, dalla cui proporzione deducesi il titolo della lega, non è necessario andar molto guardingo quanto alla temperatura a cui il saggio procede, la quale può essere superiore a quella a cui si opera nei saggi d'argento, non tuttavia senza limiti, giacchè per violento riscaldamento l'oro si volatilizza sensibilmente. Terminata la coppellazione si toglie il bottone d'argento ed oro dalla coppella, e mondato colla grattapugia lo si batte con un martello su di un'incudine per comprimerlo, poi ricotto nel forno lo si assottiglia al laminatoio in modo da ottenere una lastrella lunga da 6 ad 8 centim., e larga da 12 a 13 millim., la quale si arrotola poi sopra se stessa in modo da farne un cartoccino. Questo s'introduce in un matracciuolo, ed in esso si fa reagire dapprima con acido nitrico a 20 o 22 gradi dell'areometro, poi, decantato questo, con acido a 32 gradi. Quando più non isvolgonsi vapori nitrosi, e l'acido bolle soltanto senza avere azione chimica sulla materia metallica (il che esige in tutto da 28 a 30 minuti), si decanta l'acido, si lava l'oro residuo con acqua distillata, poi lo si pone in un crogiuolino che si scalda a rosso incipiente nel forno a muffola; l'oro, che conserva, tuttochè rimpicciolite, le forme del cartoccino, si porta sulla bilancia, e si pesa.

In questa maniera di saggio non si tien conto dell'argento che faceva parte più o meno rilevante della lega: si comprende tuttavia, che se trattisi di determinare eziandio l'argento, non si ha che a procedere nel modo seguente: pesare $^1/_2$ gr. della lega, e coppellarla colla quantità voluta di piombo per l'eliminazione del rame, e colla quantità d'argento necessaria per l'inquartazione. Pesato il bottone dopo la coppellazione, si trova, per la perdita sofferta, la proporzione del rame. Il bottone si lamina, e si fa reagire con acido nitrico, finchè tutto l'argento sia disciolto: separato l'oro, si pesa; conosciuto il peso dell'oro e del rame, si ha per differenza la proporzione dell'argento.

(1) Non è quasi necessario di dire che l'argento destinato a tale uso dev'essere chimicamente puro.

All'acido nitrico si sostituisce con vantaggio l'acido solforico concentrato, il quale, bollendo in contatto con una lega di rame, argento ed oro, discioglie i due primi metalli, lasciando l'oro.

Quando le leghe d'oro e rame, o d'oro, rame ed argento sono povere, l'oro si ottiene in polvere sottile nera, capace tuttavia di prendere lustro metallico per la compressione e pel fregamento, specialmente dopo la calcinazione (1).

§ **2004**. — Da quanto dicemmo risulta, che per eseguire i saggi delle leghe aurifere delle quali fu questione finora, è necessario il conoscere approssimativamente il loro titolo e la proporzione di argento che esse contengono, per proporzionare il piombo al rame da eliminarsi colla coppellazione, e per disporre la lega con una conveniente proporzione d'argento allo spartimento. Questa conoscenza si ha sempre quando trattasi di monete o medaglie d'oro, le quali poco si scostano da quanto ha stabilito la legge. L'esperienza ha d'altronde dimostrato, che le leghe d'oro e di rame sono tanto più dense, gialle di colore, dolci alla lima ed alle forbici, e resistenti all'azione dell'acido nitrico, quanto più esse sono ricche in oro. Una quantità d'argento notevole colora sensibilmente la lega in verde: nelle monete la proporzione dell'argento è sempre tenue, e quanto alle leghe che potessero contenere una maggiore proporzione di argento, gioverà farne un saggio preventivo colla coppellazione e collo spartimento, operando sovra $^{1}/_{2}$ gr. Questo saggio servirà di guida per un secondo, in cui, determinata essendo approssimativamente la proporzione dell'argento, si potrà eseguire l'inquartazione secondo le norme prescritte.

Poniamo qui una tavola delle proporzioni di piombo da impiegarsi per la coppellazione delle leghe d'oro e rame, o d'oro, argento e rame secondo il loro titolo. Il saggio si fa su $^{1}/_{2}$ gr. di lega.

Titolo	Rame in 100	Piombo	
1000	0	0,5	gr.
900	100	5	»
800	200	8	»
700	300	11	»

(1) Per maggiori particolari intorno ai saggi delle materie d'oro, si veda l'opera già citata di Chaudet (*l'Art de l'essayeur*).

Titolo	Rame in 100	Piombo	
» 600	400	12	»
500	500	13	»
400	600		
300	700	17	
200	800		
100	900		

§ **2005**. — **Saggio delle leghe d'oro alla pietra di paragone.** — Come per le leghe d'argento, così pure per quelle d'oro si adoperano, a determinarne approssimativamente il titolo, la pietra di paragone ed i toccbelli. Questi sono, come per l'argento, leghe fatte sinteticamente a titoli determinati, i quali sono di 583—625—667—708—750/1000. Ciascun toccbello porta in cifre espresso il suo titolo. Di tocchelli se ne hanno di tre sorta: gli uni di leghe di oro e rame, altri di oro ed argento, gli altri d'oro, argento e rame. Si esamina la lega quanto ai caratteri suoi per vedere di quale delle tre maniere di toccbelli debbasi far uso.

Sulla pietra di paragone si farà colla lega da saggiarsi una traccia bastevolmente estesa e pronunciata, e sovr'essa si porrà una goccia dell'acido preparato per questi saggi; se la traccia non è sensibilmente intaccata, se dopo l'azione dell'acido la macchia anche leggermente fregata con una tela non si dilegua, si avrà una lega che avrà il titolo almeno di 750/1000. Se la macchia è intaccata, e più o meno prontamente, si faranno sulla pietra tracce diverse coi tocchelli a titoli diversi, e facendovi reagire l'acido stesso, si paragoneranno gli effetti prodotti su queste, agli effetti che si mostrano nella traccia lasciata dalla lega in questione; la quale si giudicherà aver titolo, se non identico, almeno vicino al titolo del toccbello con cui ha comune la reazione.

L'acido che s'impiega pei saggi d'oro al tocchello si compone, secondo Vauquelin, di 98 parti d'acido nitrico della densità 1,349 (37° dell'areometro di Baumé), e di 2 parti d'acido cloridrico puro della densità di 1,173 (21° all'areometro di Baumé). Al miscuglio si aggiungono 25 parti d'acqua.

§ **2006**. — Nel saggio al tocchello di un oggetto fabbricato con una lega d'oro e rame, o d'oro-rame ed argento, come sarebbe un monile, un gioiello, debbesi tener conto di una operazione a cui sif-

fatti oggetti per lo più si sottopongono, che dicesi *metterli a colore*. Essa si eseguisce col mezzo di liquidi, i quali intacchino alla superficie dell'oggetto i metalli che sono in lega coll'oro, e fanno perciò che questo vi si renda predominante. Usansi a tale uopo preparazioni diverse, delle quali basterà citare le seguenti :

1°	Sale marino	1	parte
	Allume	1	»
	Nitro	2	»
2°	Sale marino	7	parti
	Allume	5	»
	Nitro	8	»

La mescolanza di questi sali costituisce una specie d'acqua regia (l'allume è sale che ha reazione acida, ed operando per iscomposizione doppia sul sale marino e sul nitro, ne estrica piccole proporzioni d'acido cloridrico e d'acido nitrico). Gli oggetti si scaldano a roventezza, poi s'immergono nell'acido nitrico debole, e vi si fanno reagire a bollore per alcuni minuti, quindi estratti da questo si sospendono ad un filo, s'immergono nella soluzione di una delle due accennate composizioni, e vi si lasciano bollire per qualche tempo.

L'oggetto, pel predominio dell'oro che si produce alla sua superficie, prende una tinta gialla: se qualche sua parte vuole ricondursi alla tinta rossa della lega primitiva, è necessario col fregamento toglierne lo strato d'oro che la ricopre.

§ **2007. — Analisi di una lega d'oro, platino e rame.** — Le analisi di queste leghe si eseguiscono su di un mezzo gramma, togliendone dapprima il rame col mezzo della coppellazione; si pesa il bottone così ottenuto, il quale dà cumulativamente il peso dell'oro e platino.

Un secondo peso di lega, eguale al precedente, si coppellerà colla quantità necessaria di piombo, e con addizione di argento tanto quanto si richiede per l'inquartazione, come se fosse una lega di soli oro e rame. Il bottone che si ottiene ora si netta, si lamina come un saggio d'oro (§ 2005), e si sottopone all'azione dell'acido nitrico a 22° B., poi dell'acido a 32° B. L'argento si discioglie, e con esso la massima parte del platino. Da questa prima operazione ordinariamente si raccoglie oro contenente ancora alquanto platino; perciò,

dopo averlo pesato, lo s'inquarta una seconda volta, e si passa ancora alla coppellazione con poco piombo: il bottone ora ottenuto si tratta ancora con acido nitrico per due volte; dopo lavatura dell'oro residuo, e leggera calcinazione, lo si pesa. I risultamenti dei due saggi combinati danno le proporzioni dell'oro, del platino e del rame.

§ 2008. — **Affinamento delle leghe d'oro, argento e rame.** — Quest'operazione ha per oggetto la separazione con mezzi per quanto è possibile economici dell'argento e dell'oro che trovansi vuoi nell'oro proveniente dalle miniere, vuoi nelle leghe già lavorate, quali sono alcune monete d'antico conio, ecc. Il poco costo della operazione riesce condizione indispensabile, specialmente allora che l'affinamento vuolsi eseguire sopra leghe povere d'oro, il cui prodotto per ciò non francherebbe la spesa necessaria per la separazione.

Parecchi modi di procedere pongonsi in pratica, gli uni per via secca, gli altri per via umida: gli accenniamo brevemente.

§ 2009. — *Affinamento per via secca.*

a) L'argento aurifero si scalda a calore rosso, si rompe in pezzi, si fonde in un crogiuolo di grafite, e si granula, versandolo entro acqua fredda. L'argento in granaglia è introdotto in un crogiuolo di grafite, misto con $^1/_8$ del suo peso di solfo, e scaldato in esso, non tuttavia a fusione: col riscaldamento formasi solfuro di argento. Questa operazione, che dicesi *cementazione*, dura ore 2 a 2 $^1/_2$ per un peso di 24 chilogr. incirca. Scaldasi poi il crogiuolo fino a fusione, e per ogni 233 gr. incirca vi si aggiungono 15 gr. di litargirio; l'addizione si fa a piccole porzioni. Per tal maniera si ottiene una massa fusa, da cui si separa una porzione dell'argento ridotta a metallicità (*der könig*), ed una metallina detta *plachemal* (1). L'argento, che rappresenta circa $^1/_4$ della lega primitiva, contiene da $^5/_6$ a $^6/_7$ dell'oro della medesima, ed una piccola porzione di piombo. Nella metallina si trova ancora da $^1/_6$ ad $^1/_7$ dell'oro, con solfuro d'argento e solfuro di piombo. La metallina si fonde, vi si aggiunge ancora litargirio, ed una parte ancora d'argento si ricupera contenente oro; così si giunge ad ottenere una metallina di solfuro d'argento e piombo, da cui l'oro si separò e si concentrò in una minore quantità d'argento. L'argento aurifero è ancora trattato, come

(1) L'azione del litargirio è, come si comprende, quella di dissolforare l'argento, il quale separandosi dalla massa dei solfuri trascina seco l'oro in lega.

dicemmo, con solfo, poi con litargirio, così che una parte dell'argento passi in una metallina, e l'oro si concentri in una minore proporzione d'argento, in una lega cioè di 3 parti d'argento ed 1 d'oro. Questa si sottopone a raffinamento in una coppella per separarne solfo e quel poco piombo che vi si contiene, poi si sottopone allo spartimento per via umida coll'acido nitrico o col solforico. La metallina (solfuro di piombo ed argento) si tratta come un solfuro di piombo argentifero, fondendolo in un crogiuolo di grafite con 25 $^0/_0$ del suo peso di ferro; si separa piombo argentifero, il solfuro di piombo superstite insieme al solfuro di ferro producono una metallina povera d'argento. Il piombo è passato alla coppellazione; la metallina, ancora argentifera, è torrefatta, fusa una seconda volta con ferro, quindi con 30 $^0/_0$ di litargirio, onde si ottiene nuovo piombo argentifero e nuovo argento, ed una scoria piombifera, la quale si tratta poi in un piccol forno a manica, ecc. Questo modo di procedere è seguito nell'officina della Marien-Saigerhütte ad Oker presso Goslar.

b) Un altro procedimento per via secca si fonda sulla reciproca scomposizione a cui soggiacciono il solfuro d'antimonio ed una lega d'argento, rame ed oro, per cui formasi solfuro di rame ed argento, ed antimoniuro d'oro. Fondesi in un crogiuolo di grafite l'argento ramifero ed aurifero, e vi si aggiunge una proporzione di solfuro di antimonio ragguagliata alla maggiore o minore quantità d'oro che si contiene nell'argento; se la lega è povera d'oro è mestieri aggiungervi ancora solfo. Agitasi la materia fusa, poi si abbandona a sè: radunasi in fondo al crogiuolo un bottone d'antimoniuro d'oro di colore giallo, che si distacca dalla metallina soprastante che è di solfuro d'argento e solfuro di rame. L'antimoniuro d'oro si sottopone ad una torrefazione, colla quale si discaccia l'antimonio, allo stato d'ossido; nella quale operazione è da evitarsi una temperatura troppo elevata che cagionerebbe perdita d'oro: si purifica l'oro così ottenuto fondendolo con un misto di 2 parti di borace, 1 parte di nitro ed una parte di vetro (il nitro ossida il residuo antimonio). Il solfuro d'argento è trattato con litargirio, come dicemmo descrivendo il metodo precedente.

c) Un terzo metodo di cementazione che usasi per separare l'argento dall'oro per via secca, è come segue. L'argento aurifero si riduce in lamine col martello o col laminatoio, o, fuso, si getta nell'acqua per conformarlo in granaglia: si pone quindi in un cro-

giuolo a strati alternanti, con un miscuglio che dicesi *polvere di cementazione*. La composizione di questa può essere varia. Taluno usò un miscuglio di

4 p. di polvere di mattoni
1 » di sale marino
1 » di solfato di ferro calcinato.

Altri adoprano una mescolanza di

3 p. di polvere di mattoni
1 » di sale marino
1 » di solfato di ferro calcinato
1 » di allume (1).

Il crogiuolo così preparato si pone in un forno, in cui si va gradatamente crescendo il fuoco, che si continua per 24 e più ore. Durante la fusione ha luogo una scomposizione del cloruro di sodio, in virtù dell'acido solforico del solfato di ferro (e dell'allume). L'argento si converte in cloruro, il quale, terminata l'operazione, rinviensi insieme alla polvere di cementazione, mentre l'oro isolato, od una lega più ricca d'oro, si trova radunata in fondo al crogiuolo. Il cloruro d'argento si tratta con sale marino e mercurio per amalgamazione: si ottiene amalgama d'argento, da cui questo metallo si ricava per distillazione, ecc. (questo metodo usasi ancora nell'America meridionale) (2).

(1) Questa mistura, secondo il signor Phillips, è la migliore. Una lega troppo povera d'oro non si presta molto bene alla cementazione. È cosa importante non eccedere la temperatura del rosso nascente: un calore più forte rapidamente applicato determinerebbe una troppo rapida scomposizione dei materiali componenti la polvere di cementazione. Terminata l'operazione trovasi l'oro in forma di massa porosa e friabile, che si lava con acqua bollente, poi si fonde con borace. — *Technologiste* 1850, p. 449.

(2) Altre misture vennero proposte pel medesimo scopo, che noi accenniamo qui in nota.

1°	6	parti	di polvere di mattoni
	2	»	di solfato di ferro
	0,5	»	di allume
	2	»	di sale marino
	1	»	di salnitro
	0,5	»	di sale ammoniaco

§ **2010**. — *Affinamento per via umida.* — La separazione dell'argento dall'oro si eseguisce nel continente con procedimenti per via umida; ottiensi questo risultamento trattando la lega con acido nitrico, o col solforico, od anche con acqua regia.

L'acido nitrico infatti ed il solforico intaccano specialmente a caldo l'argento (ed il rame se la lega è ramifera), mentre l'oro rimane inalterato. Trattandosi di lega povera d'oro (che ne contenga meno di $^1/_4$ del suo peso), puossi essa direttamente sottoporre all'affinamento; se più ricca di $^1/_4$ d'oro, conviene fonderla con quel tanto d'argento che basta per portare la ragione di questa all'oro eguale a 3 : 1. Si fonde la lega, e si granula, poi si tratta con acido nitrico puro (privo di cloro): l'operazione si fa in palloni di vetro sopra un bagno di sabbia. Giova in principio versare poco acido sulla lega, ed operare a freddo, affinchè la reazione non proceda troppo rapida, e non si disperdano troppi vapori d'acido nitrico. Questi d'altronde si possono condensare, operando, per modo d'esempio, in storte tubulate, e raccogliendo l'acido nitrico che distilla entro un pallone contenente acqua (i vapori nitrosi si scompongono in contatto dell'acqua e ripristinano in parte acido nitrico). Usasi a tal uopo acido nitrico a 22 gradi Baumé. La reazione si ripete due e tre volte, finchè l'acido si mostri inerte sulla lega metallica, la quale a tal punto non rappresenta più che l'oro, che si lava con acqua distillata, finchè l'acqua di lavatura non dia più indizio d'argento con soluzione di sale marino. L'oro così ottenuto ha un colore nero-bruno: si fonde in un crogiuolo con un misto di $^1/_3$ di borace e $^2/_3$ di nitrato di potassa. Le soluzioni di nitrato d'argento si concentrano per distillazione entro storta di vetro, col che si ricupera una parte dell'acido nitrico,

---

2°	12	parti	di polvere di mattoni
	6	»	di sale marino
	3	»	di solfato di zinco
	0,75	»	di salnitro.
3°	6	parti	di polvere di mattoni
	1,5	»	di sale ammoniaco
	0,75	»	di sale marino
	0,25	»	di sale gemma

Il sig. Phillips osserva che i due primi cagionano una perdita d'oro, che ne è fortemente aggredito. — *Technologiste* 1830, p. 449.

la distillazione si spinge fino a scomposizione del nitrato. Il residuo (argento insieme ai frantumi di vetro a cui aderisce) si fonde in un crogiuolo; separansi le scorie che sono argentifere, e si fondono con piombo, quindi si coppella il piombo argentifero ottenuto (1).

La descritta operazione è costosa pel prezzo elevato dell'acido nitrico, specialmente quando lo si richiede privo di cloro (2). Questo inconveniente si evita colla sostituzione dell'acido solforico al nitrico, secondo quanto insegnò il sig. Darcet.

La lega d'oro e d'argento (che può essere ramifera) si fonde, e si granula. Se trattasi di monete possono esse trattarsi direttamente senza pregressa granulazione: le monete di *eroso-misto* (*billon* dei Francesi), se sozze per l'uso, si calcinano alquanto entro forno a riverbero, così che le materie organiche si distruggano. Ad ogni modo la lega si pone in un vaso di platino, od anche di ferraccio, e sovra essa si versa acido solforico concentrato (a 66° A.), poi si porta alla bollizione: la proporzione dell'acido dev'essere diversa secondo che la lega metallica è più o meno ramifera, giacchè l'equivalente del rame (396) è d'assai inferiore a quello dell'argento (1350) (3). Debbesi perciò proporzionare la quantità dell'acido al titolo della lega. La bollizione ha per effetto l'ossidazione del rame e dell'argento: svolgesi abbondante acido solforoso, il quale o si elimina perchè non nuocia all'operatore, o meglio, siccome praticasi nelle officine stabilite sopra grande scala, si conduce entro camere di piombo a convertirsi in acido solforico (4). Avvertasi che la lega d'argento ed oro

(1) Se la lega è ramifera, torna necessario unire l'argento ad una quantità sufficiente di piombo e coppellarlo, ovvero dopo aver discacciata per concentrazione una parte dell'acido nitrico, precipitare l'argento con soluzione di cloruro di sodio, e ridurre l'argento dal cloruro (§ 1969).

(2) È vero che tale si può ottenere coll'acido del commercio, aggiungendo a questo soluzione di nitrato d'argento finchè più non dia precipitato: un eccesso di nitrato d'argento non nuoce.

(3) La reazione per la quale si disciolgono l'argento ed il rame nell'acido solforico si esprime dalla seguente equazione:



$$M+2(SO^3,HO)=MO,SO^3+SO^2+2HO;$$

nella quale M può essere o 396 di Cu o 1350 di Ag, dal che si scorge che per questi 2 eq. metallici si richiegga egualmente 2×612,5 d'acido solforico =1225.

(4) I vapori d'acido solforico insieme all'acido solforoso si possono far passare,

ramifera non deve contenere più di 10 % di rame, perchè la reazione possa procedere facilmente; la ragione di ciò sta nella poca solubilità del solfato di rame nell'acido solforico.

L'impiego delle caldaie di ferraccio per eseguire la descritta operazione non ha inconveniente quando l'acido è concentrato; l'argento solo ed il rame vengono aggrediti, non il ferro: se si adopera vaso di platino può anche farsi uso di un acido meno concentrato (a 55° dell'areometro), il quale aggredirebbe fortemente il ferraccio. Disciolti l'argento ed il rame, resta l'oro, che si lava ripetute volte, poi si secca e si fonde con alquanto nitro. La soluzione acida di solfato d'argento si versa entro bacini di piombo, si affievolisce con acqua di pioggia finchè non segni che 25 a 30 gradi dell'areometro, poi vi s'immergono lastre di rame, che ne precipitano l'argento. Questo si lava, si secca, e si fonde con un misto di nitro e borace, che lo purifica togliendone quel poco rame che esso potesse ancora contenere; ovvero coll'addizione di alquanto piombo lo si coppella per eliminarne il rame. La soluzione di solfato di rame, se è acida, si satura con alquanto ossido di rame, poi si evapora, e si fa cristallizzare (1).

§ **2011**. — Il metodo d'affinamento descritto, che riesce acconcio assai per le leghe povere d'oro, presenta un notevole inconveniente quando si abbiano a trattare leghe le quali abbiano mestieri d'essere inquartate. Infatti in questo caso, per poco sia ragguardevole la massa della lega che si lavora, riesce indispensabile d'avere disponibile una ingente quantità d'argento per prepararla alla reazione coll'acido solforico. Per evitare questa difficoltà puossi ricorrere all'impiego dell'acqua regia. Questa aggredisce contemporaneamente l'argento e l'oro; converte quello in cloruro insolubile, e questo in cloruro solubile, che dall'altro si separa colla filtrazione. Questo metodo non è

come insegnò Darcet, per un lungo tubo di piombo, poi in vasi condensatori che si tengono freschi; in questi si raccoglie acido solforico debole segnante gradi 40 a 45 all'areometro, e ricco d'acido solforoso.

(1) In una officina d'affinamento a Belleville (presso Parigi) si affinano ancora vantaggiosamente leghe, le quali contengono per 1 chil. di argento soli 4 decigr. d'oro.

Se la lega abbonda di rame, l'operazione dell'affinamento si rende meno costosa colla calcinazione preventiva, la quale ossida, se non in tutto, in parte almeno il rame: è un tanto di meno di ossigeno che deve togliersi all'acido solforico da impiegarsi.

applicabile che alle leghe le quali contengono con molto oro poco argento; infatti se questo fosse predominante, il cloruro d'argento insolubile farebbe un intonaco all'oro, ed impedirebbe l'ulteriore reazione dell'acqua regia, od almeno la renderebbe stentata. A questo inconveniente si ovvia col dirigere nell'acqua regia, mentre reagisce sulla lega, una corrente di vapore acquoso, che, oltre al riscaldare il miscuglio, lo agita violentemente, e distacca il cloruro d'argento a misura che si forma. Più economico si rende questo procedimento quando all'acqua regia si sostituisce un miscuglio di nitrato di potassa o soda, cloruro di sodio ed acido solforico; non è quasi mestieri il dire che da tal miscuglio emerge una vera acqua regia. Dal cloruro d'oro si precipita il metallo ridotto col mezzo del solfato di protossido di ferro: dal cloruro d'argento si riduce l'argento con uno dei metodi già da noi accennati.

§ **2012**. — Un più recente procedimento proposto per l'affinamento delle leghe d'oro poco argentifere consiste nel renderle suscettibili d'essere aggredite dall'acido solforico senza ricorrere all'inquartazione. Fondesi la lega auro-argentifera con due o tre volte il suo peso di zinco. Si procura omogeneità della massa metallica coll'agitazione; questa poi si fa colare nell'acqua, e si granula. La lega così preparata è posta in un tino di legno intonacato internamente di piombo, e vi si fa reagire con acido solforico diluto con acqua: disciogliesi lo zinco, il quale lascia l'argento e l'oro sotto forma di polvere fina o di massa spugnosa. In questo stato la lega auro-argentifera, lavata accuratamente, si presta alla dissoluzione dell'argento col mezzo dell'acido nitrico, o dell'acido solforico concentrato e bollente, senza che si richiegga l'intervento dell'argento, come nei comuni procedimenti d'inquartazione, a ciò disponendola lo stato di divisione in cui essa si trova (1).

§ **2013**. — **Estrazione dell'oro dalle ceneri degli orafi.** — Diconsi ceneri degli orafi (*cendres d'orfèvres*) le materie che si ottengono dall'incenerimento delle spazzature che si tolgono dalle botteghe e dagli opificii degli orafi e degli argentieri, come pure i residui dei crogiuoli, le céneri dei forni, i frantumi dei cenci, delle spazzette, ecc., che si adoprano in diverse operazioni dai lavoratori dei metalli preziosi. Queste materie complesse contengono quantità d'oro e d'argento

(1) *Technologiste* 1852, p. 337.

che francano la pena di estrarle. L'operazione a cui si procede ordinariamente consiste nell'amalgamazione. Un altro metodo consiste nel fonderle in un forno a manica con litargirio o piombo, ed ottenere così un piombo argentifero ed aurifero che si sottopone alla coppellazione.

Le materie complesse accennate debbono dapprima, se fragili, quali i frantumi dei crogiuoli, dei mattoni, ecc., ridursi in polvere; quelle che contengono materie combustibili, come legno, stracci, ecc., si bruciano. L'operazione si fa in un forno a riverbero. Le ceneri si setacciano per ridurle a tenuità: se in questa operazione si rinvengono grani o bottoncini di fino, si tolgono e si pongono in disparte: la polvere grossolana è di nuovo pestata. Le ceneri setacciate si sottopongono ad una lavatura a mano (con una coppa, *sébile* dei Francesi), la quale si conduce come dicemmo a § 1993 parlando della lavatura delle sabbie e terre aurifere: si pongono in disparte ancora i grani di fino, che in tal modo si ottengono (1). Restano nelle ceneri lavate proporzioni ancora notevoli d'oro e d'argento, che si estraggono coll'amalgamazione.

Per questa operazione adoperavansi, ed adopransi tuttora in parecchi luoghi, mulini composti d'un truogolo cilindrico di legno, con una macina fissa inferiore, ed una macina mobile superiore, la quale ponsi in giro vuoi alla mano (come usano gli argentieri od orafi che lavorano le loro ceneri), vuoi col mezzo d'un meccanismo, come praticasi da coloro che esercitano in grande quest'arte, e si procacciano le ceneri in commercio. Nel truogolo si pongono le ceneri da amalgamarsi insieme ad una quantità d'acqua che le tenga diluite a modo di liquida poltiglia, poi vi si aggiunge la quantità conveniente di mercurio, colla quale le ceneri vengono agitate e miste dal movimento della macina superiore. Così entro il periodo di un certo numero di ore si toglie dalle ceneri la maggior parte dell'oro e dell'argento che esse contengono.

Tuttochè quasi generalmente seguito, questo modo di amalgamazione ha tuttavia l'inconveniente che il mercurio stentatamente si mesce alle ceneri, le quali, come più leggere, nuotano sovr'esso; non

(1) Questi si fondono cogli altri già raccolti col setaccio: giova prima della fusione sceverarli dalle particelle di ferro che vi si trovano mescolate, facendo uso di una calamita.

sono pertanto amalgamate quelle particelle d'oro o d'argento, le quali, perchè minutissime, stanno galleggianti nel liquido. Per rimediare a questo sconcio e procurare una più compiuta estrazione dell'oro e dell'argento, ha il sig. di Hennin immaginato un mulino di amalgamazione, di cui la sezione verticale all'asse è rappresentata nella figura 630. Esso è una botte cilindrica A di ferraccio, portata da due pernii infitti al centro dei due fondi, i quali servono d'asse di rotazione. Un cavalletto robusto di legno porta due cuscinetti, nei quali vengono ricevuti i due pernii, e vi girano liberamente. La superficie interna della botte è scanalata; in essa giace mobile un cilindro B di ferraccio eziandio, che porta sulla sua esterna superficie denti rilevati, i quali ingranano nelle scanalature della botte. In questa si pone la cenere da amalgamarsi, da 40 a 50 chilogrammi per volta, ridotta a poltiglia, con sufficiente quantità d'acqua: si aggiungono 14 chil. di mercurio; chiusa l'apertura per cui s'introdussero le accennate materie, si pone in moto la botte: ella è cosa evidente che rotando questa, il cilindro mobile B deve sollevarsi insieme colla parete su cui si appoggia, fintantochè rotoli al basso tendendo a portarsi pel suo proprio peso verso la parte inferiore del cilindro; così egli prende un movimento di rotazione intorno al suo asse, smuovendo coi suoi denti il mercurio, e mescolandolo colle ceneri, e moltiplicando i punti di contatto. Una rotazione di 12 ore, con 15 a 18 giri per minuto, basta all'amalgamazione, terminata la quale si estraggono le ceneri e l'amalgama, e quelle si separano da queste, come dicemmo parlando dell'amalgamazione dei minerali argentiferi (§ 1943).

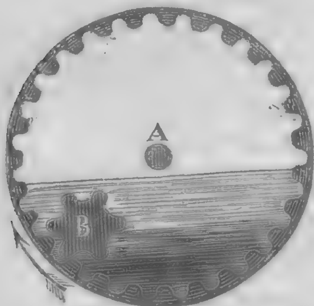


Fig. 630

§ **2014**. — Una modificazione importante fu introdotta nel mulino di Hennin da un nostro abile artefice, il sig. Boggio (1). L'intendi-

(1) È questi un nostro distinto saggiatore, e cultore specialmente dei procedimenti d'indoratura ed argentatura galvanica.

mento a cui egli cercò di pervenire si è quello di sollevare una parte del mercurio fuori della massa delle ceneri da amalgamarsi, e farla cadere sulla superficie delle medesime, affine di toglierne quelle parti più leggere d'oro o d'argento che stanno galleggianti; perciò dei denti che sono disposti sulla faccia interna della botte di ferraccio A (fig. 631), egli ne conforma alcuni *a a*, a modo di canale, in cui il mercurio rimane raccolto, e con essi sollevato quasi fino al sommo del cilindro nella sua rivoluzione, e di là poi è versato sulle ceneri. Nel mulino di Boggio vi ha pure il cilindro mobile dentato B come in quello di Hennin. Esperienze appositamente istituite hanno resa evidente l'efficacia di questa disposizione.

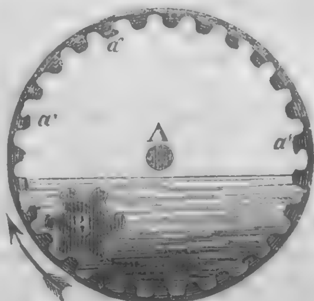


Fig. 631

§ **2015**. — Le ceneri già lavorate alla amalgamazione (1), talvolta le ceneri vergini, si lavorano per fusione: si fa mescolanza di ceneri con una conveniente proporzione di litargirio e di scorie provenienti da una precedente fusione; la proporzione di questi materiali deve variare secondo la maggiore o minore fusibilità delle ceneri. Trattandosi di ceneri di fusibilità media si farà, ad esempio, mescolanza di

Ceneri	chil.	1050
Scorie	»	900
Litargirio	»	650

Il miscuglio (detto in termine d'arte *schlich*) si carica nel forno a manica con combustibile (coke o carbone vegetale). Durante il lavoro del forno si fondono le ceneri insieme colle scorie, sicchè ne risulta una massa fluida: il litargirio è ridotto a piombo metallico; questo trovasi a contatto coll'oro e coll'argento delle ceneri, e li discioglie.

(1) Quelle che si amalgamavano col metodo antico; le ceneri amalgamate col molino Boggio sono povere in guisa che i fonditori non possono più lavorarle con vantaggio.

pertanto nel crogiuolo del forno a manica si riuniscono le scorie ed il piombo aurifero ed argentifero: quelle si separano, questo si lavora colla coppellazione.

Al medesimo scopo si adopera in alcune officine un forno a riverbero: sul suolo di questo si pone una mescolanza di ceneri, litargirio, scorie di operazioni precedenti, polvere di carbone, solfato di soda, ferraccio rotto, nelle proporzioni seguenti:

Ceneri	chil.	1250
Litargirio	»	1250
Scorie	»	2500
Polvere di carbone	»	80
Solfato di soda	»	100
Ferraccio rotto	»	50

La ragione del litargirio e del carbone è facile a comprendersi, giacchè dal loro mutuo reagire emerge piombo metallico. Le scorie operano come fondente. Il solfato di soda in contatto col carbone si riduce a solfuro di sodio, onde si formerebbe solfuro di piombo, se non intervenisse il ferraccio che scompone il solfuro di piombo, e si converte in solfuro di ferro: l'esperienza ha dimostrata l'utilità del solfato di soda, nell'impedire che una parte del piombo non si disperda insieme con argento allo stato di vapore, sotto la forte temperatura che si produce nel forno. Si ottengono con tale mescolanza, da una parte piombo argentifero ed aurifero da lavorarsi al forno a coppella, e dall'altra scorie quasi esenti da piombo.

§ **2016. — Saggio delle ceneri degli orafi.** — Gli amalgamatori ed i fonditori di ceneri acquistano queste in commercio; giova ad essi pertanto il poterne stabilire il valore in dipendenza della loro ricchezza, e dell'utile maggiore o minore che ne ricaveranno. A questa conoscenza si giunge col mezzo di un saggio delle medesime, il quale si pratica nel modo seguente.

Cominciasi dal farne un *campione medio* (*échantillon-moyen*), prendendone qua e là nella loro massa. A ciò serve una sonda, o semicanale lungo di ferro che s'insinua vuoto nel mucchio delle ceneri, e pieno se ne estrae: le varie prese così raccolte si mescolano insieme quanto è possibile; esse rappresentano la ricchezza media della massa totale delle ceneri.

Il saggio docimastico se ne fa per via secca. La presa vuol essere secondo la loro varia ricchezza di gr. 10 — 12,5 — 20 — 25 — 50.

Alle ceneri debbonsi mescere materie le quali operino la fusione delle sostanze terrose e dei sali insolubili che esse contengono (solfati, fosfati, carbonati); più litargirio, o minio, che forniscano piombo, il quale si unisca all'argento ed all'oro che esse contengono: più ancora carbone o sostanze organiche, le quali operino la riduzione del piombo. Citiamo qui alcuni di tali miscugli, i quali si adoprano dai saggiatori.

1° Per 25 gr. di ceneri:

Carbonato di potassa del commercio .	gr.	20
Litargirio	»	20
Tartaro greggio	»	2
Borato di soda	»	2
Sale marino	»	2 (1)

2° Per 50 gr. di ceneri:

Flusso nero	gr.	150
Minio	»	20

ovvero

Sale di soda a $^{80}/_{100}$	»	150
Carbone in polvere	»	20
Minio	»	30

3° Per 50 gr. di ceneri:

Sale marino	»	57
Tartaro greggio	»	29
Borace	»	14
Litargirio	»	50

ovvero

Sale marino	»	25
Tartaro	»	13
Nitro	»	6
Potassa	»	12
Borace	»	10
Litargirio	»	50

(1) A questo miscuglio si aggiunge alquanto nitro allorchè si su pone che le ceneri da saggiarsi contengono ferro.

4° Per 25 gr. di ceneri:

Potassa	gr.	14,280
Tartaro	»	1,430
Borace calcinato	»	1,430
Limatura di ferro	»	0,014
Carbone in polvere	»	0,713
Litargirio	»	7,133

ovvero

Borace	»	15
Carbonato di calce	»	12
Minio	»	25
Resina	»	2
Limatura di ferro	»	2

Come scorgesi, variano assai le une dalle altre le accennate prescrizioni di miscugli, i quali non potrebbero opportunamente scegliersi che colla scorta della conoscenza della composizione delle ceneri, e della loro maggiore o minore ricchezza.

Possono ritenersi a questo riguardo le norme seguenti.

La quantità delle ceneri per un saggio sarà tanto maggiore quanto più povere esse saranno di materie metalliche.

La proporzione del fondente sarà tanto maggiore quanto meno le ceneri si presteranno alla fusione.

Le ceneri carbonose non richiederanno che piccola proporzione di resina o tartaro, in una parola di materia riducente.

Il nitro giova nel saggio delle ceneri che contengono ferro.

Per le ceneri che contengono solfo giova l'addizione del ferro.

Le ceneri vergini richieggono maggior proporzione di fondenti che quelle che già soggiacquero all'amalgamazione (1).

§ **2017**. — Il saggio si eseguisce in un crogiuolo di terra refrattaria. Le ceneri si seccheranno a +100°, poi se ne prenderà la dose voluta per un saggio, e si mescolerà colla proporzione di fondente scelto all'uopo. Il miscuglio s'introdurrà nel crogiuolo, di cui esso non dovrà riempiere che metà della capacità. Il crogiuolo si porta in

(1) Per quanto riguarda il trattamento delle ceneri degli orafi ed argentieri, e le norme che abbiamo succintamente esposte, vedasi CHAUDET, op. cit.

un fornello, in cui si scalda gradatamente, moderando il fuoco sul principio affinchè lo svolgimento dei gas che accompagna la fusione del miscuglio non si faccia troppo tumultuoso: cessato lo sviluppamento dei prodotti gasosi, si accresce il fuoco finchè la materia nel crogiuolo abbia raggiunta la liquidità perfetta. Tolto il crogiuolo, e rottolo dopo il raffreddamento, si rinverrà in fondo ad esso un bottone di piombo, il quale terrà seco l'oro e l'argento delle ceneri saggiate. Se buono fu l'andamento della operazione, il bottone sarà regolare, si staccherà facilmente dalle scorie sovrastanti, e queste saranno omogenee, e non riterranno bottoncini di piombo disseminati, siccome avverrebbe quando non si fosse raggiunto nella fusione un sufficiente grado di calore.

Il piombo ottenuto si passerà alla coppellazione (1); il bottoncino di fino sarà d'oro o d'argento, o d'ambidue i metalli, dei quali si determinerà la proporzione coi procedimenti che si descrissero al § 2003 (2).

§ **2018**. — **Fabbricazione dell'oro in fogli.** — Per uso delle arti si preparano dal *battiloro* foglioline d'oro, le quali raggiungono una sottigliezza grandissima. Egli è col sottoporre l'oro a replicati colpi di martello che questo risultamento si ottiene. È necessario pertanto che il metallo che si destina a tal maniera di lavorìo sia dotato in alto grado della malleabilità. Perciò si sceglie all'uopo l'oro il più fino, che si fonde in un crogiuolo con borace, poi si cola in verghe che hanno 20 millim. di lato; queste sono battute al martello fino ad avere soli 4 millim. di spessezza, poi passate al laminatoio e conformate in nastrelli di $^1/_{50}$ di millimetro di spessezza. Da questi si tagliano quadretti (*quartiers*) di 25 a 30 millim. di lato, che si soprappongono

(1) Se il bottone di piombo riuscisse troppo voluminoso (pesasse ad esempio più di 90 gr.), sarebbe opportuno non coppellarne che la metà, moltiplicando poi per duo il peso del bottoncino ottenuto; ovvero dividerlo in due parti, e coppellarle in coppelle separate, pesando poi insieme i due bottoncini ottenuti.

(2) Il minio ed il litargirio che s'impiegano in questi saggi debbono essere dapprima esaminati, giacchè essi possono contenere alquanto argento. Perciò se ne prendono 25 gr., ad esempio, e si passano alla coppellazione. Se si ottiene un bottoncino di fino, se ne tien conto, calcolando dal suo peso quanto di fino si conteneva nella proporzione di litargirio o di minio impiegato nel saggio delle ceneri, e sottraendone quindi il peso da quello del bottoncino di fino che in questo saggio si sarà ottenuto.

gli uni agli altri in numero di 150, separandoli l'uno dall'altro con fogli di carta-pecora; si fa così un pacco (*caucher* dei Francesi), sulle cui due facce si pongono parecchie lamine di carta-pecora senza interposizione d'oro (*emplures* dei Francesi); s'involge ancora il pacco con due fogli di carta-pecora più robusti, e poi si porta sull'incudine, che è un masso di marmo pulito, i cui margini sono circondati da un orlo alto 1 decim., meno il lato che corrisponde al luogo occupato dall'operaio, dove sta fisso all'orlo del marmo un grembiale di pelle che serve a raccogliere le particelle d'oro che durante il lavoro si distaccano. Si batte il pacco con un martello a corto manico, con una testa pesante da chil. 6,80 a 7,25, la cui faccia battente ha m. 0,12 — 0,13 di diametro, ed è leggermente convessa, avendo cura di battere partendo dal centro del pacco, e procedendo verso la periferia. Di quando in quando s'apre il pacco, per esaminare come si comportino i fogli, i quali non si allargano tutti in eguale maniera: tolgonsi quei fogli che o rimangono troppo stretti, o troppo si allargarono, e si continua il lavoro su quelli nei quali l'allargamento procede uniforme, finchè raggiunsero le dimensioni dei fogli interposti di carta-pecora. A questo punto si apre il pacco, i fogli già sottili si tagliano con un coltello in quattro parti eguali, le quali si riuniscono in un nuovo pacco, sostituendo alla carta pecora una membrana più sottile (*baudruche* (1) dei Francesi). Si sottopone il nuovo pacco ad un secondo lavoro (con un martello più leggero, del peso di chil. 4,50), che si continua come il primo finchè i fogli d'oro affiorino gli orli del pacco. I fogli che da questo si estraggono sono ancora divisi in quattro parti, composti in un nuovo pacco, e battuti ancora. L'oro si stende per tal maniera ad avere una superficie 256 volte maggiore della sua primitiva; i fogli non hanno che $\frac{1}{768}$ di millimetro di spessezza. I fogli d'oro distesi a questa sottigliezza portansi l'uno dopo l'altro su d'un guancialino di pelle impolverato, su cui se ne tagliano gli orli irregolarmente sporgenti, e divisi in quattro s'introducono tra fogli e fogli d'un libretto (*quarteron* dei Francesi) di carta di colore rosso ranciato, spolverati essi pure di un'argilla ocracea, per impedirne l'adesione. Ciascun libretto contiene 25 fogliolíne d'oro. In Francia l'attenuazione dell'oro si spinge a tal segno che esso viene

(1) È una membrana sottilissima che si prepara cogl'intestini degli animali.

ad occupare una superficie 832 volte maggiore della primitiva; le foglioline hanno $\frac{1}{800}$ di millimetro di spessezza.

Le foglioline difettose si destinano alla fabbricazione della polvere d'oro che dicesi *oro in conchiglia (or en coquille)*. Il che si fa triturandole con una materia solubile, come zucchero, miele, poi lavando la polvere per separare la materia solubile (1).

§ **2019. — Indoratura dei metalli.** — Non parleremo qui dell'indoratura galvanica, di cui farem cenno più sotto.

§ **2020. — Indoratura a fuoco.** — Si eseguisce questa indoratura sul bronzo, sull'ottone, sul rame, sul tombacco, ecc. Consiste, come l'argentatura a fuoco, nell'applicare sul metallo opportunamente avvivato un'amalgama d'oro, e discacciarne quindi il mercurio: l'oro rimane aderente, e si presta a ricevere la pulitura.

L'amalgama si prepara scaldando fogli o lamelle d'oro in un crogiuolo ed aggiungendovi 6 ad 8 volte il suo peso di mercurio: l'amalgama liquida si comprime in una pelle di camoscio, sicchè se ne esprime il mercurio eccedente. L'amalgama solida contiene presso a poco 67 % d'argento. Il mercurio separato è alquanto aurifero: serve vuoi a nuova amalgamazione d'oro, vuoi ad eseguire indorature deboli e superficiali.

Gli oggetti da indorarsi si scaldano dapprima su fuoco di carboni, quindi, dopo raffreddamento, s'immergono in acido solforico diluto (*dérochage*): tolto così lo strato d'ossido, si fregano colla grattapugia, si lavano in acido nitrico a 36 gradi B., si nettano col pennello, poi s'immergono ancora in acido nitrico a cui si aggiunse alquanto sale marino, e poca fuligine (è una specie d'acqua regia). Dopo queste operazioni di avvivamento, si lavano sollecitamente con acqua e si asciugano fregandoli con segatura di legno.

(1) In Francia si prepara oro in conchiglie ad uso dei pittori, facendo soluzione di percloruro d'oro nell'acqua distillata, e precipitandone l'oro ridotto col mezzo di una soluzione di protocloruro d'antimonio (Sb^2Cl^3) (§ 977). L'oro così precipitato è grandemente diviso, e possiede lo splendore metallico brillante. Esso è triturato su d'una pietra con una macina in mescolanza con carbonato di barita; questo poi si discioglie con acido nitrico purissimo. La polvere d'oro finissima è triturata ancora con gomma arabica, ed introdotta nelle conchiglie per uso dei pittori (Vedi *Polytechnisches notizblatt* 1858, p. 273). — Probabilmente un egual effetto si otterrebbe con soluzione d'acido arsenioso nell'acido cloridrico, da cui l'oro è precipitato in forma di pagliuole brillantissime.

Gli oggetti così trattati hanno superficie aspra, su cui, più facilmente che non sopra una superficie levigata, può farsi aderente l'amalgama. S'immerge ora la grattapugia in una debole soluzione di nitrato di mercurio (*solution mercurielle* dei Francesi, *the quickening* degli Inglesi) (1), poi nell'amalgama che tiensi in un vaso di terra (che non abbia vernice piombifera), sicchè alquanto ve ne rimanga aderente: colla grattapugia così imbevuta di amalgama si frega la superficie da indorarsi: questa aderisce al metallo e vi si stende regolarmente; lavasi l'oggetto amalgamato con acqua che ne toglie il nitrato di rame, poi si lascia seccare, e si porta su carboni accesi; il calore discaccia il mercurio, e l'oro rimane aderente all'oggetto. Una seconda ed una terza applicazione di amalgama rendono l'indoratura più solida e ricca. Se la superficie dell'indoratura deve essere pulita (*bruni*) la si frega colla sanguigna bagnata con aceto.

Se la indoratura deve riuscire smorta (*mate*), essa si copre di un miscuglio di 40 parti di nitro, 25 di allume e 35 di sale marino, che si fa fondere in un crogiuolo: l'oggetto coperto di questo miscuglio si scalda fino a compiuta fusione della massa salina, poi s'immerge nell'acqua: i sali si sciolgono; l'oggetto si lava con acido nitrico debole, quindi con acqua, e si secca a blando calore. L'indoratura riesce smorta per corrosione, tuttochè superficiale, dell'oro, mercè la scomposizione del nitro e del sale marino operata dall'acido solforico dell'allume, onde sviluppasi cloro.

Le operazioni che abbiamo indicate sono accompagnate da svolgimento di vapori e di gas perniciosi alla salute: è pertanto necessario eseguirle all'aria libera, o meglio sotto la cappa di un camino, con buon tirante d'aria (2).

§ **2021**. Agli oggetti indorati a fuoco si dà talvolta *il colore* per mutarne l'aspetto. Se si desidera che l'oggetto prenda l'aspetto del-

(1) Si prepara disciogliendo a freddo 10 parti di mercurio in 11 parti d'acido nitrico puro a 36° di Baumé. Per un peso di 100 gr. di mercurio disciolti in 110 gr. d'acido nitrico si aggiungono litri 5,500 d'acqua di pioggia. La soluzione segnerà gradi 3 all'areometro di Baumé, e conterrà una legger eccedenza d'acido nitrico.

(2) Vedansi le Memorie di Darcet sui miglioramenti da introdursi nelle arti insalubri. Ciò nullameno debbesi considerare come un grandissimo progresso nell'arte d'indorare l'adozione quasi generale dei procedimenti d'indoratura galvanica, dei quali diremo più sotto.

l'oro *in conchiglia* (*or moulu* dei Francesi), lo si scalda fortemente, poi col pennello vi si applica sopra una mescolanza di sesquiossido di ferro (rosso d'Inghilterra o *colcotar*), allume e sale marino misto con alquanto aceto: l'oggetto si porta sopra carboni accesi, e vi si scalda finchè prenda una tinta nera, poi s'immerge nell'acqua fredda e si lava con un pennello intriso nell'aceto, ovvero nell'acido nitrico: si lava finalmente nell'acqua, e si secca a blando calore.

Quando vuolsi un colore più rosso nella indoratura, sicchè questa imiti la tinta di una lega di oro e rame, usasi prendere l'oggetto indorato, appena dopo il discacciamento del mercurio ed ancor caldo, immergerlo in una preparazione che dicesi *cera da indorare*: questa si compone di cera gialla, acetato basico di rame, cera rossa, ed allume (1): tolto l'oggetto dalla composizione accennata, lo si porta sopra fuoco di carboni, e vi si scalda fino a scomposizione della cera, la quale deve bruciarsi compiutamente. L'oggetto s'immerge nell'acqua, e si lava quindi con aceto e colla grattapugia (2).

§ **2022**. — Per togliere l'indoratura ad un oggetto di bronzo od altra lega ramifera, adoprasi una mescolanza di solfo, sale ammoniaco, nitro e borace, che si converte in poltiglia con acido acetico. Questa mescolanza si applica sulla superficie indorata, si secca, e sovr'essa se ne applica un secondo strato: l'oggetto si scalda a calore rosso, poi si tuffa entro acido solforico debole, in cui lo si lascia immerso per qualche tempo. Col fregare la superficie così trattata, se ne staccano scaglie o lamine d'oro, le quali si fondono insieme con un misto di nitro e borace. Usasi al medesimo scopo altresì una mescolanza di parti 3 a 6 di solfo ed 1 parte di sale ammoniaco. Nella descritta operazione si forma solfuro di rame, con cui più non aderisce l'oro dell'indoratura (3).

(1) Le proporzioni variano presso gl'indoratori. Si adopera spesso la seguente mescolanza:

Cera	16 parti
Bolo d'Armenia	1,5 »
Acetato di rame	1 »
Allume	1 »

(2) Evidentemente l'effetto che si produce dalla scomposizione della cera preparata come dicemmo, si è la riduzione di una piccola proporzione di rame che si unisce all'oro, e ne arrossa la tinta.

(3) Un oggetto di rame indorato a fuoco, trattato con acido nitrico, si discioglie

§ 2023. — **Indoratura a fuoco sul ferro, l'acciaio, il ferraccio.** — La poca affinità del mercurio pel ferro, che per tal ragione non è capace di amalgamarsi direttamente, è l'ostacolo che più potentemente si oppone alla applicazione dell'indoratura a fuoco sopra questi metalli (1). Il sig. Böttger ha risolto il problema nel modo seguente. In un vaso di terra verniciato, od in un vaso di porcellana, s'introducono 12 parti di mercurio, 1 parte di zinco, 2 parti di vitriolo verde (solfato di ferro), 12 parti d'acqua, e parti 1 $^1/_2$ d'acido cloridrico del peso specifico 1,2. Nel medesimo vaso si pongono immediatamente gli oggetti di ferro, di ferraccio, o di acciaio che vogliansi amalgamare, e portasi tosto il liquido alla bollizione. Poco tempo dopo gli oggetti si trovano ricoperti di uno strato sottilissimo di mercurio brillante di splendore metallico. La superficie amalgamata in tale maniera si presta benissimo all'applicazione dell'amalgama d'oro, e l'indoratura a fuoco si compie quando col calore si discacci il mercurio (2).

§ 2024. — **Indoratura a freddo.** — Questo modo d'indorare, che dicesi dai Francesi *dorure à froid, dorure au pouce*, si applica particolarmente all'ottone ed all'argento. A tal uopo bagnansi stracci di tela in soluzione di cloruro d'oro (3), poi si pongono ad asciugare, quindi si abbruciano, avendo riguardo a che la corrente d'aria che spontaneamente si stabilisce intorno agli stracci che ardono non ne trascini e disperda le ceneri. Queste si raccolgono (*or en chiffons*, ovvero *or en drapeaux* dei Francesi). Per indorare un oggetto di rame o di argento, se ne monda e si pulisce a dovere la superficie; questa poi si strofina con un turacciolo, che, bagnato prima con un poco di

in parte, cedendo all'acido il rame; resta l'oro. Questa separazione non riesce tuttavia compiuta; giacchè tra l'oro ed il rame sta una lega ricca d'oro e povera di rame, che non è aggredita dall'acido nitrico. Quando adunque si volesse purificare l'oro così ottenuto, dovrebbesi ricorrere alla coppellazione con piombo, ovvero alla dissoluzione nell'acqua regia, e precipitazione dell'oro con solfato di ferro. — Vedi le Osservazioni di Barral, *Technologiste* 1847, p. 433.

(1) Si può indorare a fuoco il ferro, col farvi prima aderire, con un mezzo qualunque, uno strato di rame, ed applicando su questo l'amalgama. Il metodo di Böttger produrrebbe un'indoratura più bella, esente da rame.

(2) *Technologiste* 1847, p. 194.

(3) Questa si prepara per lo più con oro di moneta, ossia con una lega d'oro e rame.

soluzione di sale marino o di aceto, si applicò sulla cenere in guisa che alquanto di questa vi si fece aderente. Il fregamento determina la fissazione delle finissime particelle d'oro alla superficie dell'argento (o del rame), alle quali poi si dà il lustro metallico col mezzo del brunitoio di acciaio, che s'inumidisce con acqua di sapone, e con cui si frega la superficie dell'oggetto argentato.

§ 2025. — **Indoratura col mezzo dei fogli d'oro.** — Questo modo d'indoratura è identico a quello che descrivemmo per l'argentatura a § 1973. Esso si applica al ferro, all'acciaio, al rame, all'ottone. L'oggetto si scalda finchè la superficie sua da indorarsi comincia a prender colore; sovra questa si applica il foglio d'oro, e vi si comprime, e si fa aderente col lavoro del brunitoio.

§ 2026. — **Rame incrostato d'oro.** — Nella fabbricazione dei monili e degli oggetti d'adornamento donnesco o domestico, usasi spesso una lastra di rame ricoperta di una foglia più o meno spessa d'oro (*plaqué* o *doublé* dei Francesi). Per tale fabbricazione si sceglie rame di ottima qualità, che si conforma in lastra; di questa, tagliata a convenienti dimensioni, si avviva a dovere la superficie, la quale si inargenta superficialmente, o s'indora con uno di quei procedimenti che descrivemmo (vedi *Argentatura ed indoratura a freddo*). Sulla lastra così preparata si applica una foglia d'oro più o meno spessa, secondo la ricchezza dell'incrostazione che vuolsi ottenere. La foglia d'oro si ripiega all'intorno sugli orli del rame: la lastra così preparata si scalda su fuoco di carboni, poi si lavora al laminatoio. L'oro fassi cosiffattamente aderente al rame da più non distaccarsene, nè per la percussione, nè per la laminazione.

Per fabbricare fili di rame incrostati d'oro, si procede in modo analogo, preparando un grosso filo di rame, coprendolo, come dicemmo, d'oro in lastra, proporzionata alla ricchezza della incrostazione, scaldando il filo così preparato, e facendolo passare per mezzo a due cilindri scanalati, che comprimono l'oro sul rame e ve lo fanno aderire: dopo ciò il filo si può lavorare alla trafila (1).

§ 2027. — **Indoratura della porcellana.** — Al § 1672 descrivemmo il modo più frequente col quale si pratica l'indoratura della porcel-

(1) Procedimenti identici a questi servono a fabbricare il *plaqué* d'argento. Usasi per ciò argento di coppella. La lastra od il filo di rame si assoggetta dapprima ad una leggera argentatura a freddo, poi si copre colla lastra d'argento, ecc.

lana, adoperando la polvere d'oro precipitata col mezzo del solfato di protossido di ferro. Affine di ottenere maggiore divisione dell'oro ed insieme un'indoratura di bella apparenza e solida, usa il sig. Cornelius precipitare una soluzione di cloruro d'oro con ammoniaca liquida (§ 1208); l'oro fulminante si mesce con 2 parti di vernice da stampatore ed 1 parte di resina di Borgogna la più bella: dopo tal mescolanza l'ammoniuro d'oro non è più fulminante; si mesce questa preparazione con borato di bismuto, e si applica col pennello sugli ornamenti o sulla superficie che vuolsi indorare. A diluire la preparazione aurifera si adopera olio essenziale di trementina. Dopo essiccamento della vernice si portano gli oggetti nel forno, e si cuociono. Per l'indoratura lustra vuolsi un calore *rosso-ciliegia*; per l'indoratura smorta basta il calore rosso-scuro. A vece del borato di bismuto usa l'autore altresì il borato d'argento (1). La medesima preparazione venne commendata da William (2): l'ammoniuro d'oro si mesce, secondo l'autore, con un misto di parti eguali di resina di Borgogna e vernice dei pittori.

§ **2028**. — **Indoratura dei metalli per immersione** (*Dorure au trempé* dei Francesi). — Il fatto dell'indoratura dei metalli più elettropositivi dell'oro, quando s'immergono in una soluzione di un sale aurifero, come ad esempio di cloruro d'oro, era già da lungo tempo conosciuto. Beaumé nel 1775 (nel suo *Traité de chimie expérimentale*) descrisse il metodo col quale si può indorare il rame, l'ottone, l'acciaio, specialmente le ruote ed i pernii degli orologi. Avendo osservato che una soluzione d'oro acida indora, è vero, ma altera i profili sottili degli oggetti che vi si tengono immersi, si studiò di fare scomparire questo inconveniente rendendo la soluzione di cloruro d'oro neutra quanto era possibile, cioè preparandola con cloruro di oro cristallizzato, e compresso tra fogli di carta. Con ciò egli avea diminuito, ma non tolto l'inconveniente della erosione degli oggetti. Il problema della indoratura del rame per immersione fu risolto con buon successo da Elkington nel 1836 coll'impiego di una soluzione aurifera alcalina. Ecco come si eseguisce, secondo le norme da lui prescritte, l'indoratura per immersione.

Il bagno d'oro si fa disciogliendo 1 parte d'oro fino in acqua regia;

(1) *Technologiste* 1855, p. 122.

(2) *Technologiste* 1855, p. 588.

alla soluzione si aggiungono 130 parti d'acqua distillata, e 7 parti di bicarbonato di potassa (od 11 parti di bicarbonato di soda); si porta il miscuglio alla bollizione in una pentola di ferraccio già indorata internamente per operazioni pregresse. Nel liquido bollente s'immergono gli oggetti da indorarsi, dopo avvivamento col mezzo di un liquido acido, e vi si tengono immersi per $^1/_2$ minuto, al più 1 minuto, poi si estraggono e s'immergono entro acqua, quindi si seccano entro segatura di legno. L'immersione nel bagno aurifero è brevissima, ma sarebbe inutile il prolungarla, giacchè l'indoratura non riuscirebbe perciò più ricca. Il rame, l'ottone, il tombacco, il bronzo, ecc. possono indorarsi per questa maniera: gli oggetti che meglio ricevono l'indoratura sono quelli di rame lavorati allo stampo. Il ferro, l'acciaio, si dorano per tal maniera, purchè coperti dapprima di uno strato di rame. Il packefong, l'argento, il platino, s'indorano purchè sospesi ad un filo di rame.

Il bagno esaurito, od indebolito a segno che più non serva ad una buona indoratura, si satura con acido cloridrico, poi se ne precipita l'oro con solfato di protossido di ferro.

§ 2029. — **Indoratura dell'acciaio col mezzo di una soluzione eterea di cloruro d'oro.** — Si mesce soluzione acquosa concentrata di cloruro d'oro con etere solforico (questo in volume triplo della soluzione di clòruro), si lasciano per 24 ore i due liquidi in contatto, formanti due strati distinti, l'inferiore di soluzione di cloruro d'oro, il superiore d'etere, che, spirato il termine accennato, trovasi aver sciolta una notevole quantità d'oro. La soluzione eterea si separa; in questa s'immergono rapidamente gli oggetti d'acciaio da indorarsi, dopo averne detersa a dovere la superficie, e specialmente dopo averne tolta ogni traccia di untume: l'immersione non dura che un momento, e tosto gli oggetti si lavano con acqua, si asciugano con carta da filtro, e si puliscono col brunitoio, od anche solo fregandoli con una pelle. È importante che la soluzione eterea non contenga eccesso d'acido. L'oro adoperato a tal uopo dev'essere puro: s'indorano in tal guisa gli aghi da cucire, le lame dei coltelli, dei pugnali, le molle d'acciaio, ecc.

§ 2030. — **Indoratura del vetro.** — Il sig. Liebig ha fatto conoscere un procedimento d'indoratura del vetro, di cui facciam cenno, tuttochè l'illustre autore nol tenga ancora applicabile con successo all'industria. Il bagno indoratore si prepara disciogliendo oro nel-

l'acqua regia, aggiungendo alla soluzione, per ogni gramma d'oro, 292 milligr. di sale marino, evaporando la soluzione a siccità, e discacciando col calore tutto l'acido eccedente. Si ha allora il doppio cloruro di sodio e d'oro; questo si discioglie nell'acqua, che s'impiega in tal proporzione che 1 litro di soluzione venga a contenere 1 gr. d'oro. Con questa soluzione si preparano due liquidi: il 1° col mescolare 50 cent. cub. della soluzione d'oro con 20 cent. cub. di soluzione di soda caustica del peso specifico di 1,035, e 300 cent. cub. d'acqua; il miscuglio si evapora in una storta fino a riduzione al volume di 250 cent. cub.; il 2° si prepara con 50 cent. cub. di soluzione aurifera, 20 cent. cub. della soluzione di soda, e 230 cent. cub. d'acqua: questo liquido si tiene per un'ora in un bagno d'acqua bollente, poi si mescono i due liquidi per fare un bagno d'indoratura. Vogliasi ora indorare un vaso di vetro internamente, vi si verserà $^1/_{10}$ della sua capacità d'un miscuglio d'alcool 2 parti e d'etere 1 parte, poi lo si riempirà immediatamente col liquido indoratore, preparato come fu detto. Il vaso di vetro s'introduce in un bagno d'acqua, che si va scaldando gradatamente oltre a +80°. In 10 o 15 minuti l'oro si precipita sulla superficie del vetro, e la indora (1).

Il sig. Petitjean, di cui descrivemmo il procedimento d'argentatura sul vetro (§ 1980), diede pure un metodo d'indoratura di questa sostanza. Il liquido ch'egli adopera per tale scopo si fa disciogliendo in 1 litro d'acqua da 25 a 26 gr. di cloruro d'oro: si filtra, se è d'uopo, la soluzione, e vi si aggiungono 17 o 18 gr. d'acido citrico sciolto in 4 o 5 volte il suo peso d'acqua distillata, ed 8 o 9 gr. d'ammoniaca liquida. Una tale soluzione preparata al momento in cui si deve impiegare, si versa sulla lastra di vetro mondata a dovere, che si scalda gradatamente. L'oro ridotto si precipita sul vetro, e vi forma uno strato aderente (2).

(1) *Technologiste* 1856, p. 581.

(2) *Technologiste* 1857, p. 10.

La produzione dell'oro negli Stati Sardi non è ragguardevolissima; essa tuttavia non cessa d'avere una certa importanza. Quarzi auriferi e piriti aurifere si trovano nelle provincie di Pallanza e dell'Ossola: si aggruppano esse intorno al monte Rosa, e vi formano filoni più o meno considerevoli, soggetti tuttavia come a svolgersi in estensione e ricchezza col continuarsi l'escavazione, così anche a perdersi e ad impoverirsi per modo da porre in forse la sorte dei coltivatori. Il metodo di

Elettro-metallurgia.

§ 2031. — Il fatto fondamentale su cui si appoggia l'elettrometallurgia è l'azione scomponente che la corrente galvanica esercita sopra i composti metallici, dai quali essa è capace d'isolare i metalli ridotti. Non v'ha, per dir così, affinità di un metallo per un corpo elettro-negativo, che non possa essere vinta da una corrente galvanica; basta rammentare la scomposizione della potassa e della soda che Davy pel primo potè conseguire, ricorrendo alla forza di una pila gagliarda. Non è meraviglia pertanto che quando i due conduttori di una pila s'immergono in una soluzione di un sale di uno di quei metalli che nella scala dei poteri elettro-positivi stanno al dissotto del sodio, del potassio, sicchè la corrente la attraversi, avvenga scomposizione, la quale non si limiti solo a separare l'acido al polo positivo, e la base al polo negativo, ma procedendo oltre, operi scomponendo la base stessa, separando il metallo, il quale verrà attratto dal polo negativo, dall'ossigeno che si porterà al polo positivo.

Il qual fenomeno, se per lungo tempo non fu pei Chimici e pei Fisici che oggetto di studio scientifico della natura, e fonte di scoperte importantissime che estesero la sfera delle cognizioni umane intorno

lavoro che vi si segue è quello dell'amalgamazione. Gli stabilimenti di amalgamazione, in numero di tredici, sono nell'Ossola ed in Valle di Sesia. Una fonderia è stabilita nella regione di S. Carlo nell'Ossola pel trattamento dei minerali provenienti dalla miniera detta *dei Cani*. Parecchi poi sono i torrenti ed i fiumi che forniscono sabbie aurifere: tali l'Orco, la Dora-Baltea, l'Elvo, il Po, la Sesia, il Ticino, il Cervo, l'Oropa, il Mallone, la Chiusella, ecc. Le sabbie si lavano dai cercatori d'oro (*orpailleurs*) in coppe di legno (*sébile*) alla mano. Scelgonsi all'uopo quelle sabbie che i torrenti già dilavarono, ed in certo modo arricchirono col separarne le parti terrose. Le masse d'oro che s'incontrano nelle sabbie e terre del nostro paese sono in generale piccole; si citano tuttavia pepiti che si vendettero a prezzo superiore a 2000 lire. La produzione dell'oro delle miniere di quarzi e piriti aurifere oscilla entro limiti svariatissimi. Nel 1851 essa rappresentò un valore di L. 159285, nel 1855 discese a L. 56666, e risalì nel 1856 a L. 92148. La quantità media dell'oro proveniente dalle sabbie e terre, che vien portata annualmente alla Regia Zecca, rappresenta un valore di L. 11383 (Vedi Despine, *Notice statistique*, opera già citata).

alla materia di cui i corpi si costituiscono, fu pure il primo germe di utilissime applicazioni alle arti, anzi di creazione di arti nuove e non prevedute, per le quali la potenza dell'uomo si vide mirabilmente estesa ed accresciuta, e più efficaci riuscirono gli sforzi suoi continuamente diretti ad accrescere e moltiplicare le vie per le quali egli soddisfa alle esigenze della vita, od al desiderio di beni e comodi materiali. Quindi una serie di procedimenti e di applicazioni, tutte fondate sull'impiego delle correnti elettriche nella scomposizione dei composti metallici, onde risultò la così detta *elettro-metallurgia*. Della qual parte della chimica applicata alle arti facendo noi qui esposizione, non intendiamo certamente di darne una particolareggiata e compiuta notizia, sibbene di rammentare i fatti principali, e quelle applicazioni che hanno il carattere di più immediata e pratica utilità.

§ **2032**. — Nella elettro-metallurgia, lo scopo che si cerca d'ottenere può essere vario, cioè 1° il semplice isolamento di un metallo e la sua separazione dai materiali diversi che lo accompagnano, e questo direbbesi propriamente *elettro-metallurgia;* 2° la deposizione di un metallo su d'un corpo metallico o no, in guisa che lo strato del metallo ridotto possa staccarsi dalla superficie su cui si depose, ritraendone fedelmente l'impronta; il che propriamente costituisce l'*elettrotipia* o *galvanotipia;* 3° la deposizione d'uno strato metallico, sovra un corpo metallico o no, in modo che lo strato deposto aderisca alla superficie che lo riceve, non alterandone tuttavia la forma, e solo mutandone l'aspetto e l'apparenza: i procedimenti che a tale effetto si dirigono, costituiscono essenzialmente la *galvanoplastica* (indoratura, argentatura, ramatura, ecc. per via galvanica) (1).

§ **2033**. — **Elettro-metallurgia.** — La estrazione dei metalli dai minerali metalliferi col mezzo della elettricità è un problema che si tentò spesse volte, ma che finora non può vantare che scarsi e ristretti

(1) L'agente precipuo dei procedimenti accennati è la corrente galvanica mosso da uno di quegli apparecchi che diconsi *pile* od *elettromotori*. Della costruzione delle pile e della teoria con cui si spiega l'eccitarsi per esse una corrente elettrica, si occupa specialmente la fisica, da cui noi supponiamo che lo studioso delle applicazioni della chimica alle arti abbia attinte nozioni sufficienti, che gli rendano intelligibile quel tanto che saremo per dire intorno ai fenomeni elettro-chimici.

risultamenti. Le stesse sperienze di Davy che posero in evidenza la natura degli alcali, potassa e soda, si mostrarono insufficienti a sopperire alle esigenze dei Chimici, ai quali solo poterono essere fornite quantità notevoli di potassio e di sodio allorquando ai procedimenti elettrici vennero a sostituirsi quelli immaginati da Brunner, e più tardi modificati da Maresca e Donny, e da Déville, i quali si assimilano alle operazioni di riduzione, colle quali si ottengono dai minerali metalliferi pressochè tutti i metalli.

Fra i tentativi meglio riusciti di elettro-metallurgia dobbiamo collocare quelli di Déville per l'estrazione dell'alluminio (§ 1448). Se non che anche per questo scopo l'applicazione della elettricità dovette cedere il posto a mezzi più gagliardi di riduzione, coi quali si potè operare sopra più notevoli proporzioni di materie, ed a men caro prezzo; mezzi la cui mercè l'alluminio potè prendere il posto tra i metalli industriali (1).

Ostacolo di grande momento all'impiego della elettricità nella metallurgia è il costo grande della corrente elettrica, la quale per lo scopo accennato ha mestieri d'essere gagliarda non solo, ma continuata altresì. I tentativi che si fecero in questi ultimi tempi di convertire il movimento in una corrente galvanica, apriranno forse la via ad una pratica risoluzione del problema (2).

Il sig. Becquerel fece conoscere un suo metodo elettro-chimico pel trattamento della galena argentifera, che sembra applicabile in grande all'estrazione del piombo e dell'argento. La galena argentifera deve essere trattata in modo che l'argento ed il piombo siano resi solubili in una soluzione di sal marino: l'argento vuol essere convertito in cloruro, il piombo in solfato. Sciolti questi composti in soluzione di sale marino, si pone il liquido in un vaso di legno, nel quale s'immergono coppie di pila formate di lastre di zinco o piombo, unite per mezzo di conduttori metallici con lastre di rame o di ferro stagnato. Le lastre di zinco o

(1) In questi ultimi quindici anni s'innoltrarono presso il Governo sardo alcune dimande di privativa pel trattamento metallurgico del ferro, per via secca, col concorso di correnti elettriche. Non ci consta che tali dimande abbiano condotto ad erezione di stabilimenti industriali nei quali i procedimenti proposti si attivassero.

(2) Rammentiamo qui in nota il metodo proposto dal sig. Crosse per l'estrazione del rame dai suoi minerali col mezzo di una corrente galvanica. — *Technologiste* 1853, p. 453.

piombo sono contenute in vasi di terra porosa, nei quali si pone una soluzione satura di sale marino; le lastre di rame o di ferro stagnato s'immergono nella soluzione piombo-argentifera. Una corrente si stabilisce, per cui le lastre immerse in questa ultima soluzione, fatte elettro-negative, precipitano i metalli ridotti, mentre le lastre di zinco o piombo si costituiscono in elettricità positiva. Usando lo zinco per polo positivo, si precipitano sul rame l'argento ed il piombo (e con essi il rame se il minerale è ramifero); usando il piombo, il precipitato è d'argento più o meno puro, secondo che la soluzione argentifera è più o meno ricca di piombo. Variando la composizione delle coppie voltaiche si giunge a precipitare separatamente i varii metalli che possono essere contenuti nella soluzione. Nelle sperienze del sig. Becquerel, si sottoposero al trattamento accennato quantità di minerale oscillanti tra 100 gr. e 1000 chil., e la quantità d'argento raccolta fu tra qualche decigramma ed 1 o 2 chil. La durata media della riduzione fu di 24 ore: essa si può accelerare facendo concorrere coll'opera degli elementi di pila immersi nella soluzione argentifera l'influenza d'una coppia di pila indipendente, unita tuttavia cogli elementi suddetti in modo che ne avvalori le correnti. In tal caso egli non usa che lastre di piombo per costituire gli elementi di pila immersi nel vaso di legno, e la riduzione si esercita sul solo argento. Resta nel liquido metallifero il solo piombo allo stato di solfato e cloruro, da cui si precipita l'ossido di piombo per mezzo d'una base alcalina (calce).

I procedimenti elettro-metallurgici del sig. Becquerel, cimentati nella pratica in grande sui minerali del Messico dal signor Duport Saint-Clair, si giudicarono applicabili al loro trattamento, in sostituzione dell'amalgamazione (1).

Del rimanente la precipitazione del rame sul ferro nei procedimenti di cementazione, la scomposizione del cloruro d'argento mediante il ferro, lo zinco, il metodo di riduzione dell'argento dal cloruro del signor Brunner descritto al § 1969, e simili, sono altrettanti fatti di elettro-metallurgia, nei quali tuttavia per lo più la corrente elettrica si produce dal contatto del metallo ridotto col metallo riducente; essi sono altrettante efficaci ed utili applicazioni della elettricità al lavoro ed all'estrazione dei metalli.

(1) Vedi la Memoria del sig. Becquerel nel *Technologiste* 1854, p. 624.

§ 2034. — Galvanotipia. — Lo scopo a cui tendono i procedimenti elettrotipici o galvanotipici è quello di deporre, sulla superficie di un corpo che porti un'immagine od un'impronta in incavo od in rilievo (matrice), un metallo il quale vi formi una crosta soda e resistente, che ne ritragga i più minuti tratti, e se ne possa poi distaccare senza difficoltà e senza guasto. Non è a dirsi che la riproduzione rappresenterà in rilievo ciò che è in incavo nella matrice, e reciprocamente.

Si disponga un apparecchio quale è rappresentato dalla figura 632. A, sia un ampio cilindro di vetro; in esso, mercè il triangolo ll, si ponga il cilindro B di vetro esso pure, ma che a vece di avere il suo fondo, sia chiuso inferiormente da una membrana, come ad esempio una vescica, la quale legata tutto intorno all'orlo del cilindro B permetta di porvi un liquido. Nel cilindro A si ponga un anello metallico b, il quale per mezzo dell'asta piegata t venga ad unirsi ad una armatura t', da cui parta un'altra asta metallica, che discendendo nel cilindro B vi termini in un altro anello a, a poca distanza dalla membrana. Nel cilindro A si ponga una soluzione concentrata di solfato di rame; nel cilindro B si versi acido solforico allungato con acqua: sull'anello b si ponga orizzontalmente una lastra di rame, e sull'anello a una lastra di zinco; non appena questo sistema sarà stabilito si avrà un circuito elettrico; lo zinco si costituirà in istato di elettricità positiva, il rame in istato di elettricità negativa: la corrente sarà indicata dal piccolo ago magnetico s che è collocato sull'armatura t'. Conseguenza di questa corrente sarà che lo zinco anderà lentamente disciogliendosi nell'acido solforico, mentre sulla lastra di rame si precipiterà rame metallico ridotto.

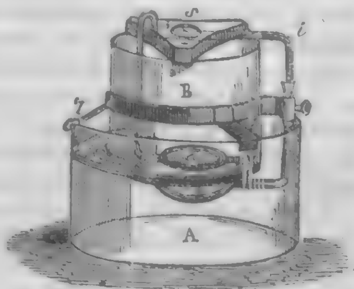


Fig. 632

La scomposizione del solfato di rame avrebbe, dopo breve tempo, per effetto che il liquido contenuto nel vaso A si troverebbe impoverito di rame, ed anche esaurito, e più non conterrebbe che

acido solforico; la precipitazione del rame a tal punto cesserebbe. Per ottenere una più continuata deposizione di metallo, si pone su di un sostegno *m*, che trovisi a fiore del liquido contenuto nel cilindro A, una certa quantità di solfato di rame cristallizzato, il quale a misura che il liquido s'impoverisce, va sciogliendosi, e si sostituisce al solfato scomposto. Lo zinco contenuto nel cilindro B va frattanto disciogliendosi nell'acido solforico; finchè v'ha zinco, si continua la precipitazione del rame; disciolto lo zinco, essa cessa compiutamente. La disposizione di cose descritta è quella che dicesi *pila di Daniell* o *di Becquerel*.

La maniera colla quale il rame si depone sopra la lastra di rame immersa nel recipiente A, varia secondo l'intensità della corrente, e questa dipende essenzialmente dalla concentrazione dell'acido solforico in cui sta immersa la lastra di zinco. .

A vece del cilindro superiore di vetro chiuso inferiormente da una membrana, puossi adoperare un vaso di porcellana non verniciata e non molta cotta, la quale rimane porosa, e s'imbeve di liquido, e facilmente si presta al passaggio della corrente elettrica.

§ **2035**. — Daniell e Delarive, operando con una pila di questa fatta, osservarono che in circostanze determinate il rame che si depone sulla lastra di rame vi forma uno strato coerente, e ritrae sulla sua superficie di combaciamento le asprezze e le irregolarità della lastra su cui si depone.

Spencer pose al polo negativo di una pila analoga alla descritta una lastra di rame coperta di vernice, nella quale egli avea incisi caratteri, ponendo a nudo il rame sottoposto: la precipitazione del rame si effettuò là dove la lastra erasi messa a nudo, e vi formò caratteri in rilievo che poterono servire all'impressione. Più tardi lo stesso Spencer incise caratteri sulla lastra di rame, poi preparò la lastra in modo che il rame che sovr'essa si sarebbe deposto non vi potesse aderire, e se ne potesse staccare facilmente. La crosta di rame che vi si era formata, separata dalla lastra sottostante, mostrò in rilievo i caratteri che erano stati tracciati sulla lastra di rame che avea fatto l'ufficio di matrice.

Da questo primo fatto alla galvanotipia non è che un piccol passo. Pongasi sul cerchio inferiore in *b* (fig. 632) una medaglia metallica, e si chiuda il circuito come dicemmo; il rame che si deporrà sulla medaglia ne riceverà l'impronta, e se la deposizione procede con

bastante lentezza, vi formerà una crosta che sarà la fedele riproduzione del disegno della medaglia (1).

L'apparecchio che abbiamo descritto prende il nome di *apparecchio semplice;* opportunamente modificato, quanto alla forma ed alle dimensioni, esso può acconciarsi alla riproduzione di parecchie medaglie ad un tempo, d'incisioni, ecc.

§ **2036**. — Da quanto dicemmo si comprende che l'azione scomponente d'una corrente galvanica potrà dirigersi allo scopo medesimo quando s'immergano in una soluzione di solfato di rame i due reofori o conduttori, provenienti dai due poli di una pila qualunque siasi, e ponendo al reoforo negativo della medesima la medaglia od il disegno su cui vuolsi precipitare il rame. Avverrà infatti che la corrente scomporrà il solfato di rame: al polo positivo si porterà l'acido solforico e l'ossigeno dell'ossido di rame, mentre sulla matrice al polo negativo si porterà il rame ridotto. Se non che le cose essendo così disposte, la deposizione del rame sarà limitata a quel tanto che sta in soluzione, ed inoltre, facile in sul principio, si farà poi stentata verso il termine della operazione, quando cioè il liquido si troverà contenere una notevole proporzione di acido solforico libero.

Per evitare questo inconveniente, e per fare in modo che regolarmente succeda la deposizione del rame, ponsi all'estremo del reoforo positivo che s'immerge nella soluzione di solfato di rame una lastra di questo metallo; l'utilità di tale disposizione si comprende facilmente; infatti, non appena sulla matrice si depose una anche piccola quantità di rame, corrispondenti proporzioni d'acido solforico e di ossigeno si saranno portate al polo positivo; qui incontrandosi il rame metallico, avverrà che si rigeneri l'ossido di rame scomposto, e questo combinandosi coll'acido reso libero ripristinerà quel tanto di solfato di rame che la scomposizione avea aggredito, e che sciogliendosi nel liquido lo ricondurrà alla primitiva sua condizione di concentrazione. Difatto la lastra di rame accennata osservasi corrodersi e consumarsi a misura che l'operazione procede; e se questa si prosegue per tempo sufficiente, si vedrà finalmente tutta la detta lastra disciolta. Fassi adunque un vero trasporto di rame sulla matrice dalla lastra collo-

(1) L'esperienza ha dimostrato che a dare la conveniente solidità allo strato metallico è mestieri che non si deponga in 24 ore più di 30 o 40 gr. di rame per ogni decimetro quadrato.

cata al polo positivo, la quale fa qui le veci di un magazzeno di metallo, che va a poco a poco esaurendosi. Da ciò deriva altresì che mantenendosi inalterata la concentrazione della soluzione ramifera, questa conserva il medesimo potere di condurre l'elettricità, la qual cosa conferisce alla regolarità della deposizione del rame. Un apparecchio così costrutto prende il nome di *apparecchio composto*. La figura 633 ne mostra un esempio: B è un elemento di pila di Daniell,

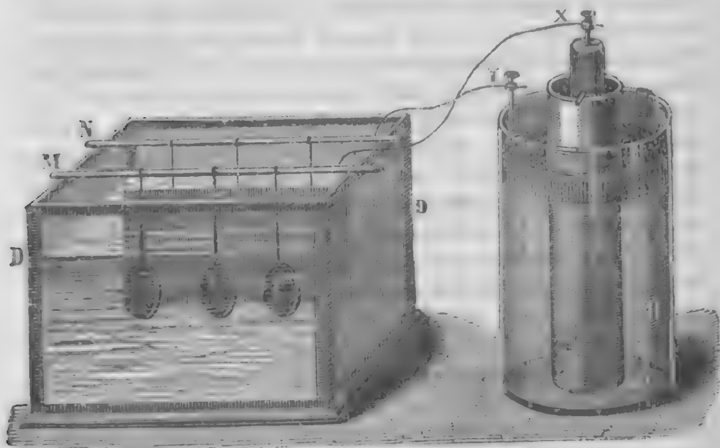


Fig. 633

la quale consta di un cilindro pieno di zinco nel mezzo, immerso entro acido solforico debole, contenuto in un vaso cilindrico di terra cotta porosa. Intorno ad esso, e contro la superficie del bicchiere che tutto contiene, v'ha una lastra di rame immersa in soluzione di solfato di rame: un sostegno circolare posto al sommo del bicchiere porta solfato di rame cristallizzato, il quale va sciogliendosi, e mantiene la soluzione in uno stato di costante concentrazione. Il cilindro di zinco è unito ad un conduttore o reoforo X; la lastra di rame si unisce all'altro reoforo Y: DD è una cassa di vetro, o di terra cotta, sui cui orli sono collocate parallelamente due aste di ottone MN: la prima è annessa al conduttore negativo proveniente dallo zinco; la seconda è unita al conduttore positivo che procede dal rame: dalla

prima asta pendono sospese, col mezzo di fili conduttori, tre matrici di medaglie che voglionsi riprodurre; alla seconda sta unita una lastra di rame, che con una delle sue facce riguarda parallelamente la superficie delle matrici da riprodursi. La capacità della cassa DD è ripiena di soluzione di solfato di rame: non appena il sistema descritto è disposto, cominciasi la scomposizione del solfato di rame tanto nell'elemento di pila B quanto nella cassa DD. Nel primo la scomposizione accompagna lo svolgimento della corrente; il fluido negativo svolgentesi dallo zinco si reca pel reoforo X alle matrici; il positivo pel reoforo Y va alla lastra di rame che vi sta di contro: questa si corrode; le matrici si ricoprono di rame. Una tale disposizione è, come scorgesi, molto acconcia, quando parecchie siano le matrici da riprodursi, le quali tutte possono disporsi nel medesimo vaso, a cui si può dare estensione e capacità proporzionata al bisogno.

§ **2037**. — Gli oggetti d'arte, medaglie o disegni, raro è che si adoprino direttamente sottoponendoli alla riproduzione col mezzo della galvanolipia; ad ogni modo, se ciò far si volesse, sarebbe d'uopo impedire che il rame deponendovisi vi contraesse aderenza tale che ostasse alla sua separazione. Se gli oggetti metallici hanno superficie perfettamente liscia e pulita, non è a temersi una troppa aderenza; tuttavia, a maggior sicurezza, giova esporre la superficie stessa per qualche istante a vapori d'iodio, quindi alla luce solare: il sottile strato d'ioduro che sopra vi si forma basta a produrre l'effetto desiderato.

Operando in tal guisa s'incontra tuttavia l'inconveniente che la rappresentazione dell'oggetto riesce rovesciata, e con incavi corrispondenti ai tratti in rilievo, e reciprocamente, così che tali riproduzioni non possono servire che di matrici (*contre-épreuves* dei Francesi) per nuovi depositi di metallo, i quali poi modellandosi sopra i tratti rovesciati vengano a riprodurre la fedele immagine diretta della medaglia o del disegno. Per semplificare il procedimento, giova assai meglio il procurarsi con altri mezzi le matrici rovesciate.

A fare matrici può ricorrersi all'uso di una lega fusibile a bassa temperatura; abbiamo in altra occasione (§ 904) tenuto discorso di coteste leghe, il cui punto di fusione è per alcune inferiore alla temperatura dell'acqua bollente: se si porti a liquidità una tal lega, quindi o si versi sopra una medaglia convenientemente disposta e vi

si lasci solidificarsi, o sovr'essa, contenuta liquida in un vaso, si applichi e si prema leggermente la medaglia, e vi si lasci fino a solidificazione, si avrà una matrice rovesciata, la quale potrà servire alla riproduzione per via di galvanotipia. Abbiamo detto a § 1815 che si può precipitare il piombo dal solfato di piombo in modo che esso prenda la consistenza d'una massa spugnosa, compressibile. Il signor Bolley suggerì di far uso del piombo in tale stato per fare matrici galvanotipiche.

I corpi metallici accennati, buoni conduttori per loro natura, pongonsi nel bagno di solfato di rame in comunicazione col polo negativo della pila, da cui tosto ricevono la corrente, la quale vi produce il deposito metallico. Un'avvertenza tuttavia non è da trascurarsi, quella cioè di coprire con cera, o con una vernice isolatrice, quella parte della medaglia che non vuolsi coperta di rame, ossia il contorno, e la faccia opposta a quella che vuolsi riprodotta: senza di ciò la medaglia tutta si copre di strato di rame, e d'uopo è poi di ricorrere all'uso di una lima per tagliare all'intorno o staccare la riproduzione. Giova altresì coprire di materie isolatrici il filo conduttore, per quella parte che s'immerge nel bagno metallico, ad evitare che esso pure si copra di rame precipitato. Per impedire l'aderenza puossi ungere la superficie della matrice con una sottilissima velatura d'olio, o fregarla con polvere secca di grafite, che si applica con un pennello dolcissimo con cui essa si fa penetrare nei più minuti incavi, e si fa aderire, tuttochè in istrato tenuissimo, su tutta la superficie della matrice. La polvere di grafite, corpo che di per sè è ottimo conduttore, non osta al libero passaggio dell'elettricità, ma come corpo che non ha coesione, permette che si stacchino senza difficoltà le due superficie tra le quali essa si trova interposta.

§ **2038**. — L'uso delle matrici metalliche fu quasi abbandonato allorchè si conobbe che una sostanza qualunque può servire all'oggetto medesimo, purchè la sua superficie si renda atta a condurre l'elettrico, al qual uso si presta mirabilmente la polvere di grafite. Le matrici si fanno con sostanze plastiche di varia natura, quali sono il gesso, la gutta-perca, la cera, la stearina. Per fare una matrice con gesso, si polverizza sottilmente questa sostanza (che vuol essere cotta), poi si mesce con acqua in modo da farne una poltiglia omogenea, evitando accuratamente che vi rimangano gallozzole d'aria interposte. La medaglia si circonda con un orlo alquanto alto di carta

soda, che si lega sul suo orlo col mezzo di un filo. Copresi la superficie della medaglia con una sottilissima velatura d'olio, poi con un pennello intriso nel gesso diluito con acqua se ne applica un sottile strato su tutta la superficie della medaglia, quindi si versa sovra questa il rimanente del gesso, che vi formerà uno strato alto quanto è l'orlo di carta che la circonda. Si lascia il gesso solidificarsi, e dopo 24 ore si toglie l'orlo di carta e si distacca la matrice (1). All'uso medesimo servono la cera, la stearina; queste sostanze si portano a fusione in una coppa, poi vi si aggiunge $^1/_{10}$ incirca del loro peso di cerusa in polvere sottilissima, sostanza questa che è destinata a dar loro corpo e coesione: la medaglia metallica si prepara col cerchio di carta come dicemmo, poi si versa sopra la materia fusa.

La superficie delle matrici fatte colle accennate sostanze si spalma con polviscolo di grafite semprecchè vi si vuol determinare il deposito di uno strato metallico: l'applicazione della grafite si fa col pennello, ed a secco, badando che i tratti in incavo non riescano deturpati (2).

§ **2039.** — Quando adopransi matrici di gesso è mestieri dar loro la potenza di resistere all'azione della soluzione metallica in cui debbono stare immerse; perciò se ne frega tutta la superficie con un misto di cera e colofonia, insieme fuse e tenute liquide col riscaldamento, ovvero con pura cera fusa, coll'avvertenza tuttavia che i tratti delicati non vengano alterati. Dopo il raffreddamento si rende conduttrice la superficie della matrice su cui il rame deve deporsi, col mezzo della polvere di grafite (operazione questa che dicesi *metallizzazione*). Si circonda per soprappiù la matrice con un cerchietto di lamina di piombo, il quale si fa comunicare col reoforo negativo della pila, e che deve toccare tutto all'ingiro la superficie che è spalmata di piombaggine.

(1) Il gesso ha la proprietà di restringersi alquanto coll'indurirsi; così la matrice riesce sempre alquanto minore in dimensione che non la medaglia che essa rappresenta.

(2) La gutta-perca è sostanza che si presta ottimamente a fabbricare matrici. Conformata in lastra, si lascia per qualche tempo immersa nell'acqua bollente; quando è rammollita, si pone sopra la superficie della medaglia da copiarsi; sotto alla medaglia, o sopra la gutta-perca, pongonsi due lastre di rame, poi il tutto così disposto si porta sotto la pressione di un torchio, col cui mezzo si preme gradatamente. Dopo il raffreddamento si distacca dalla medaglia la matrice, che fedelmente la riproduce.

§ **2040.** — Il rame è il metallo col cui mezzo più comunemente si prendono le impronte delle medaglie o dei bassi rilievi. La soluzione ramifera che per lo più si adopera all'uopo è il solfato, il cui basso prezzo il rende preferibile agli altri sali di rame.

Il sig. Pinée raccomanda di sciogliere 500 parti di solfato di rame in 2000 parti d'acqua, ed aggiungervi 83 parti d'acido solforico.

§ **2041.** — Non è a dirsi che alla riproduzione delle medaglie e dei rilievi possono pure impiegarsi i sali d'argento e d'oro. Tuttochè il nitrato ed il solfato d'argento possano servire acconciamente all'uopo, meglio tuttavia giova adoprare una soluzione di doppio cianuro d'argento e di potassio, quale si ottiene versando entro soluzione di nitrato d'argento una soluzione di cianuro di potassio finchè il precipitato che in sul principio si produce si dilegui compiutamente. Usasi in tal caso un apparecchio composto, quale è quello ad esempio della fig. 633. Al polo positivo si pone una lastra d'argento, la quale va disciogliendosi a misura che si depone argento dalla soluzione sulla matrice.

Egualmente puossi applicare il procedimento galvanotipico alla riproduzione delle medaglie in oro, purchè il bagno in cui s'immergono i conduttori sia una soluzione aurifera. Usasi a tale scopo una soluzione di cianuro doppio d'oro e di potassio, quale si ottiene precipitando l'oro con ammoniaca, e ridisciogliendo l'oro fulminante così precipitato con soluzione di cianuro di potassio.

§ **2042.** — Abbiamo finora tenuto discorso della riproduzione delle medaglie come di applicazione della galvanotipia: egli si comprende tuttavia come innumerevoli possano essere i casi nei quali i procedimenti accennati possono tornare utili nell'arte. Così essi s'impiegarono alla riproduzione dei caratteri da stampa, per lavori di *stereotipia* ad uso dei tipografi; alla riproduzione delle incisioni sull'acciaio, sul rame, sul legno; ad incidere in rilievo sul rame, ecc.

§ **2043.** — **Procedimenti galvanoplastici.** — Col mezzo della corrente elettrica si può determinare la deposizione di un metallo sopra di un altro, in modo che lo strato deposto rimanga aderente cosiffattamente alla sottoposta superficie, da poter reggere al fregamento od azioni meccaniche anche gagliarde senza distaccarsene.

Il principio fondamentale di quest'applicazione dell'elettricità è il medesimo che quello dei procedimenti galvanotipici; solo è da curarsi che nessuna cagione sopravvenga la quale impedisca la per-

fetta adesione del metallo deposto alla superficie che lo riceve, anzi si riuniscano quelle condizioni le quali favoriscono l'adesione accennata.

Le applicazioni di questo genere sono: l'indoratura, l'argentatura, la platinatura, la ramatura, piombatura, zincatura, stagnatura galvanica e la fissazione delle leghe metalliche. Diremo qualche cosa delle principali di queste applicazioni.

§ **2044**. — **Indoratura galvanica.** — Abbiamo già tenuto discorso della indoratura a fuoco, e ne abbiamo accennati gl'inseparabili inconvenienti (§ 2020), specialmente l'insalubrità. Abbiamo inoltre al § 2024 e seg. accennato altri metodi di indoratura, quali sono l'indoratura a freddo e quella che dicesi per immersione, i quali, benchè spediti e pronti, hanno tuttavia l'inconveniente di fornire uno strato di metallo sempre assai tenue, ond'è ch'essi non sono applicabili che ad oggetti che non debbono andar sottoposti a fregamento. L'indoratura galvanica, mentre va esente dagl'inconvenienti d'insalubrità, ha poi il vantaggio, che per essa si possono ottenere strati d'oro, deposti su varii metalli, di spessezza qualunque, riuscendo così gli oggetti indorati tanto perfettamente quanto desiderarsi potrebbe dalla migliore doratura a fuoco.

La corrente galvanica fu già da Brugnatelli impiegata nell'indorare l'argento (1). Il metodo di questo egregio chimico consisteva nel precipitare l'oro dalla soluzione del cloruro col mezzo dell'ammoniaca in eccedenza, la quale discioglie in gran parte l'ammoniuro d'oro, e fornisce un ottimo liquido indoratore. Gli oggetti da indorarsi comunicando col polo negativo di una pila, ed immergendo nel liquido a qualche distanza dai medesimi il filo conduttore del polo positivo, ha luogo la precipitazione dell'oro. Il sig. Delarive s'ap-

(1) Le osservazioni del prof. di Pavia Luigi Brugnatelli datano dal principio del corrente secolo.

G. B. Gagliardo, redattore di un foglio scientifico intitolato *Biblioteca di campagna*, che si pubblicava in Milano, descrive il modo d'indoratura galvanica praticata dal Brugnatelli: questa non vi è accennata soltanto come un fatterello staccato e quasi inavvertito, ma come un'operazione pratica, da cui l'argento riesce *ottimamente indorato;* aggiunge lo scrittore che il colore dell'oro si avviva coi metodi conosciuti, e lo splendore si rende vivacissimo colla spazzola dei doratori. Queste cose pubblicavansi nel 1807. — Vedasi la *Storia scientifica ed artistica dell'Elettro-metallurgia*, del prof. Geminiano Grimelli. Modena 1844.

plicò più tardi all'indorare col mezzo del galvanismo; egli adoperava un liquido la cui reazione acida (soluzione di cloruro d'oro) rendeva meno belli e meno facili i risultamenti. Non percorreremo le varie fasi che presentò l'elettro-indoratura, e verremo tosto a descrivere il metodo di Elkington e di Ruolz, che è quello che al presente si segue generalmente.

§ **2045**. — L'indoratura galvanica si applica a qualunque metallo. Gli oggetti vogliono essere avvivati. Quelli di bronzo, di rame, di packefong si avvivano collo scaldarli, quindi immergerli in liquidi acidi, come si pratica per l'indoratura a fuoco: gli oggetti d'argento dopo l'avvivamento si fregano con bianco di spagna (creta fina) ed acqua acidulata con alquanto acido acetico e nitrico.

Il ferro e l'acciaio debbono essere preparati dapprima, togliendone l'untume con lavatura fatta con soluzione di potassa, quindi sono due volte avvivati con acido nitrico, e lavati nell'acqua; si fregano quindi a secco con una polvere sottile di argilla calcinata, pesta e setacciata.

La pila che adoprasi per l'indoratura galvanica può essere di qualunque costruzione; usasi più comunemente quella di Bunsen (1).

Il bagno indoratore si prepara disciogliendo 100 gr. d'oro nell'acqua regia, e precipitando l'oro con cianuro di potassio; il precipitato è lavato per decantazione, poi si ridiscioglie entro soluzione di cianuro di potassio. Per 100 gr. d'oro convertiti in cianuro si esigono 750 gr. incirca di cianuro di potassio, la soluzione si affievolisce con acqua finchè il suo volume giunga a 10 litri. Il medesimo bagno conviene per l'indoratura del bronzo, ma si porta il suo volume a

(1) Ogni elemento di pila di Bunsen consta di un cilindro di zinco amalgamato immerso entro acido solforico debole, e di un cilindro di carbone immerso nell'acido nitrico concentrato. Lo zinco rappresenta il polo negativo, il carbone il positivo. Dobbiamo qui rammentare la possibilità di ottenere correnti galvaniche col mezzo di macchine magneto-elettriche a rotazione, analoghe alla conosciutissima macchina di Clarke. La rotazione può essere determinata dalla mano stessa dell'operatore, ovvero da un'altra forza motrice. In Inghilterra, nell'officina del signor Elkington, vedemmo una macchina di tal genere applicata all'argentatura ed indoratura galvanica messa in moto da una piccola macchina a vapore. Una caduta di acqua potrebbe produrre il medesimo effetto, e renderebbe il procedimento d'indoratura galvanica assai più economico. Sui vantaggi dell'impiego della macchina magneto-elettrica, vedasi il *Technologiste* 1847, p. 405.

16 litri (1). Qualunque d'altronde sia la composizione del bagno indoratore, pongonsi gli oggetti da indorarsi entro il liquido, e si annettono al reoforo del polo negativo della pila: al reoforo del polo positivo si unisce una lastra d'oro la quale s'immerge nel liquido stesso indoratore, e serve, disciogliendosi, a ristorare il bagno a misura che l'indoratura procede. L'intensità della corrente debb'essere regolata a seconda del numero degli oggetti da indorarsi, e specialmente dell'estensione della superficie che essi presentano. Gli oggetti possono a volontà prendere indoratura smorta o brillante. Questa si procura col lavoro del brunitoio.

Si possono indorare gli oggetti solo parzialmente facendo uso di riserve, ossia coprendo d'una vernice isolatrice quelle parti della loro superficie che vogliono guarentirsi dal deposito d'oro.

§ **2046**. — L'indoratura ottenuta col mezzo del procedimento descritto si mostra del colore dell'oro schietto. Essa non è sempre accetta a coloro che di tali oggetti fanno acquisto per uso di adornamento: conviene allora dar loro *il colore*, ossia fare in essi apparire quella tinta che li assimili agli oggetti fabbricati con una lega di rame e d'oro (al titolo ad esempio di $^{750}/_{1000}$). Basta per ciò che gli oggetti indorati si tengano immersi in un liquido che ad un tempo sia aurifero e ramifero: tale è una soluzione fatta di 2 gr. di cloruro d'oro, 2 gr. di cianuro di rame, 20 gr. di cianuro di potassio; queste materie si sciolgono in 500 gr. d'acqua pura colla bollizione di alcuni

(1) Pel bronzo giova tenere la temperatura del bagno a +75° incirca.

La composizione del bagno indoratore può variarsi, e varia notevolmente presso artefici diversi: non pretendiamo di rammentare tutte le prescrizioni che si diedero a tale riguardo. Il Grimelli scioglieva l'ammoniuro d'oro (oro fulminante) in soluzione di cianuro di potassio. Alcuni precipitano l'ossido d'orò dal cloruro colla magnesia; tolgono l'eccesso di magnesia con alquanto acido cloridrico, e ridisciolgono l'ossido d'oro nel cianuro di potassio. Altri discioglie gr. 3,500 d'oro nell'acqua regia, ed al cloruro da cui si discacciò l'acido eccedente aggiunge 40 gr. di puro cianuro di potassio, e 10 gr. di carbonato di soda sciolti in un litro di acqua, facendo poi bollire la mescolanza per 5 minuti, e filtrando il liquido ottenuto che si serba per l'uso. Altri a vece del cianuro di potassio adopera il prussiato giallo di potassa. Altri usa la soluzione dell'ammoniuro d'oro col mezzo del prussiato di potassa, e con addizione di carbonato di potassa o di potassa caustica, ecc. Rammentiamo essere l'oro fulminante pericoloso a maneggiarsi se secco, non esserlo quando è bagnato con acqua od altro liquido.

minuti. Il liquido così preparato contiene ad un tempo cianuro d'oro e di rame, lo si scalda a temperatura di +35° o +40°; indi gli oggetti indorati vi si immergono appesi al filo conduttore negativo della pila, mentre al filo positivo si appende una lastra di una lega d'oro e di rame al titolo di $^{750}/_{1000}$. La durata dell'operazione non deve essere più lunga di 10 secondi; la corrente elettrica è procurata da una pila di Bunsen, di uno o più elementi, secondo il numero degli oggetti immersi. Questi, estratti, presentano il colore della lega a $^{750}/_{1000}$, e non hanno più mestieri d'altro lavoro che d'essere fregati colla grattapugia bagnata entro acqua ed aceto, e col brunitoio (1).

§ **2047**. Allorquando un bagno d'oro che servì per lungo tempo all'indoratura vuol essere rinnovato, giova l'estrarre il residuo metallico che esso ancora contiene. Parecchi metodi possono condurre a questo risultamento. Il sig. Böttger suggerisce di evaporare a secco il liquido, ridurre in polvere il residuo salino, e mescolarlo ad un volume eguale al suo di litargirio. Il miscuglio, fuso in un crogiuolo, somministra un bottone metallico di una lega di piombo e d'oro. Per separare l'oro dal piombo usa il sig. Böttger l'acido nitrico che discioglie il piombo, lasciando l'oro sotto forma di una massa spugnosa di colore giallo-bruno (2).

Per lo scopo medesimo consiglia il signor Bolley di evaporare il liquido e mescolare il residuo salino con cloridrato d'ammoniaca, e scaldare il miscuglio. La reazione del cianuro di potassio e del cianuro d'oro col sale ammoniaco ha per effetto la formazione di cianidrato d'ammoniaca che si discaccia pel calore, mentre il potassio e l'oro si convertono in cloruro: il cloruro d'oro si scompone per la calcinazione e fornisce oro metallico.

§ **2048**. — **Argentatura galvanica.** — Ciò che dicemmo del modo col quale si ottiene l'indoratura galvanica, si applica in gran parte all'argentatura, la quale ha acquistato da alcuni anni una vera popolarità, giacchè gli oggetti di uso domestico inargentati per via galvanica sonosi quasi generalmente sostituiti, non solo a quelli di argento che erano riservati ai più facoltosi, ma a quelli eziandio di

(1) V. *Indoratura ed inargentatura elettro-chimica*, ecc., per IGNAZIO BOGGIO. Novara 1848.

(2) *Technologiste* 1847, p. 53.

ottone, di ferro, o di leghe metalliche, non pregiate, non belle, spesso insalubri, che altra volta eran pur quelli ai quali i meno ricchi erano forzati di ricorrere.

L'argentatura galvanica si applica egualmente bene sul rame, sul bronzo, sull'ottone; per le posate, candelabri e simili usasi per lo più applicare l'argentatura sul packefong. Questa lega ha il vantaggio di dare bellissimo aspetto all'argentatura.

La composizione del bagno argentifero è la seguente. Si disciolgono 100 gr. d'argento nell'acido nitrico: la dissoluzione è precipitata con quanto basta di cianuro di potassio; il precipitato (cianuro d'argento) lavato per decantazione, si ridiscioglie entro soluzione di 500 gr. di ferrocianuro di potassio calcinato: si aggiunge tanta acqua che basti perchè si abbiano 5 litri di liquido (1). Puossi pure ottenere un liquido argentatore col mezzo del cloruro d'argento: per ciò si mescono 1 parte di cloruro d'argento ed 8 parti di prussiato giallo di potassa, e 100 parti d'acqua: il miscuglio si fa bollire per mezz'ora, poi si filtra (liquido del dott. Sandonini) (2).

Ad ogni modo si comprende che queste prescrizioni di bagni argentiferi sono fra sè consonanti in ciò che esse contengono l'argento allo stato di doppio cianuro d'argento e potassio.

Gli oggetti da inargentarsi debbono essere dapprima avvivati: è

(1) Il sig. Boggio prepara la soluzione argentifera nel modo seguente. Prende 100 gr. di nitrato d'argento secco, li discioglie in poca acqua stillata, e filtra il liquido, a cui aggiunge un piccolo eccesso d'ammoniaca; d'altra parte egli discioglie 600 gr. di prussiato giallo di potassa, e 400 gr. di carbonato di soda cristallizzato in 6 chil. d'acqua di pioggia, quindi porta questo liquido alla bollizione entro un vaso di ferraccio smaltato. Al punto in cui la bollizione s'incomincia, vi aggiunge la soluzione di argento; egli tiene quindi questa mescolanza in bollore durante un'ora, aggiungendo acqua in sostituzione di quella che si evapora. Filtrato il liquido, il serba per l'uso. — Vedasi l'opera sopra citata del sig. Boggio, uno degli artisti piemontesi che più attivamente e con conoscenza di causa coltivano la elettro-indoratura ed elettro-argentatura, siccome il dimostrarono gli oggetti da lui presentati all'Esposizione di Torino del 1858.

(2) Si adoperarono pure per l'argentatura galvanica soluzioni di cloruro d'argento nell'iposolfito di soda, ovvero soluzioni di solfito d'argento nel solfito di potassa. Le soluzioni argentifere ottenute col mezzo del cianuro di potassio sono le più generalmente applicate, e pregiate per la bellezza delle argentature che se ne ottengono.

cosa indispensabile che la superficie su cui deve deporsi l'argento non sia imbrattata di untume, e non abbia traccia di ossidazione: perciò gli oggetti si immergono alternativamente in una soluzione alcalina ed in un liquido acido. Così, ad esempio, cominciasi dall'immersione in un liquido, il quale in 10 chil. d'acqua contenga $^1/_2$ chil. di potassa o di soda caustica. Si lava tosto l'oggetto con acqua abbondante, quindi lo si immerge nell'acido nitrico debole, il quale intacchi solo leggermente il metallo, dopo ciò gli oggetti sono fregati con una spazzolina e con sabbia finissima: dopo questa operazione si appendono gli oggetti ad un filo di rame, e si immergono entro acqua acidulata con $^1/_{10}$ del suo peso d'acido solforico, ovvero in un miscuglio di 64 parti d'acido solforico, 64 parti d'acqua, 32 parti d'acido nitrico, 1 parte d'acido cloridrico. Gli oggetti si tengono solo per un istante immersi in questo liquido, poi si tuffano nell'acqua, e sollecitamente si trasportano in una soluzione di nitrato di mercurio in cui si lasciano solo per quanto è necessario affinchè la loro superficie si ricopra di una sottilissima velatura di mercurio. Allora gli oggetti si portano nel bagno argentifero e si uniscono al polo negativo della pila: al polo positivo ponsi una lastra d'argento.

L'immersione nel bagno argentatore e l'azione della pila debbono continuarsi finchè l'argentatura abbia raggiunto la voluta ricchezza, la quale si può far variare a volontà (1).

L'argento si depone sugli oggetti in grani sottili che danno all'argentatura l'aspetto smorto (*mat*). Se tale vuolsi conservare l'apparenza degli oggetti inargentati, è mestieri estrarli dal bagno ed immergerli per qualche minuto entro acqua stillata bollente: estratti da questo bagno, e caldi, essi si asciugano spontaneamente: dopo essiccazione è d'uopo coprirne la superficie con una vernice trasparente.

Le superficie che voglionsi splendenti sono ordinariamente lavorate al brunitoio. Un mezzo tuttavia venne scoperto dai signori Elkington e Mason, per ottenere l'argentatura brillante senza necessità di brunitura: esso consiste nell'aggiungere al bagno argentifero una

(1) Quando si tratta di riconoscere esattamente la quantità d'argento che si depose sopra un oggetto, puossi questo annettere ad un apparecchio costrutto a modo di bilancia, il quale, traboccando, dia segno del raggiunto grado d'argentatura.

piccola proporzione di solfuro di carbonio (1). Per servirsi di tale reagente se ne pongono alcuni grammi dentro un fiaschetto, che si riempie con soluzione argentifera, poi si chiude: i due liquidi si lasciano a contatto per due o tre giorni, e si vanno di quando in quando agitando. Del liquido così ottenuto si versano alcune gocce nel bagno argentifero con cui si eseguisce l'argentatura. Alcune altre sostanze si possono sostituire al solfuro di carbonio: così una mescolanza di collodio e di solfo, ovvero il cloruro di solfo, o l'iposolfito di soda, ovvero una soluzione di iodio e guttaperca nel cloroformio.

La precipitazione dell'argento in forma di strato brillante è tuttavia cosa difficile a conseguirsi a malgrado dell'efficacia delle preparazioni accennate, giacchè la sola agitazione del bagno può disturbare la regolare deposizione dell'argento, e cagionare lo smorto dell'argentatura (2).

§ **2049**. — Quando un bagno d'argento è esaurito si può ricuperare il poco argento che esso contiene col saturare il liquido con acido cloridrico che ne precipita l'argento in cloruro. Operazione tuttavia questa che vuole essere eseguita con molto riguardo, affinchè l'operatore non venga offeso dai vapori d'acido cianidrico che si svolgono durante la scomposizione del cianuro di potassio. Meglio è scomporre il bagno argentifero col mezzo della elettricità, immergendovi una lastra d'argento che comunichi col polo negativo della pila, ed una lastra di rame che si faccia comunicare col polo positivo. L'argento del bagno si precipiterà interamente sulla lastra d'argento.

§ **2050**. — **Platinatura galvanica.** — Dicemmo già in altra occasione della platinatura dei metalli (§ 1988). L'elettricità venne pure applicata col medesimo intendimento. I signori Ruolz e Becquerel istituirono sperienze su questo argomento. Il primo si servì di soluzione di cianuro doppio di platino e di potassio; il secondo di

(1) I citati autori scopersero l'influenza del solfuro di carbonio inargentando matrici elastiche preparate col mezzo del reagente accennato.

(2) Gli oggetti inargentati e lavorati al brunitoio sono ordinariamente sottoposti ad una operazione di avvivamento, che consiste nell'immergerli in una soluzione di borato di soda, quindi portarli in un forno a muffola, e scaldarli a rosso-ciliegia. Gli oggetti coperti per tal maniera di uno strato di borato fuso s'immergono quindi entro acido solforico debole, poi, lavati, si seccano. Così preparati essi vanno meno soggetti all'annerimento pel contatto dell'aria.

cloruro doppio di platino e sodio (§ 1182). Il signor Lanaux e Roseleur sembrano essere i primi che col galvanismo ottenessero platinatura di metalli con risultamenti utili alla pratica. Il procedimento che secondo essi dà i migliori risultamenti è il seguente. In 15 litri d'acqua comune essi disciolgono 750 gr. di fosfato di soda, o 400 gr. di pirofosfato di soda (1), filtrano il liquido per separare il fosfato di calce che si separò. D'altra parte essi disciolgono 15 gr. di cloruro di platino, privato dell'eccedenza d'acido colla evaporazione, in 200 gr. d'acqua stillata. Precipitano quindi il platino con un sale ammoniacale (cloruro o fosfato) (2), versano il liquido ed il precipitato platinico entro il recipiente che contiene la soluzione di fosfato di soda, e fanno bollire il miscuglio per 4 ore. L'ammoniaca si svolge: il liquido diventa acido e perde il colore giallo che avea primitivamente. Fatto incoloro, esso è acconcio alla platinatura, col mezzo della corrente galvanica (3).

Se durante l'uso questo bagno si fa troppo acido, giova aggiungervi alquanta soda, o carbonato di questa base. Lo strato di platino riesce col mezzo di questo liquido uniforme e resistente al fregamento. Gli autori accennano a risultamenti pratici favorevoli da essi ottenuti.

Per la platinatura del ferro e del rame il signor Jewreinoff prepara un liquido disciogliendo 100 parti di platino entro acqua regia, separando colla filtrazione le parti insolubili, evaporando la soluzione fino a secco, e precipitando il platino con soluzione di 100 parti di potassa caustica. Il precipitato di cloroplatinato di cloruro di potassio insieme al liquido in cui si precipitò è mescolato in un matraccio con soluzione di 200 parti d'acido ossalico nell'acqua: il miscuglio è scaldato finchè acquisti limpidità. Al liquido così preparato si aggiungono ancora 300 parti di soluzione di potassa caustica. Il liquido è allora disposto a servir alla platinatura; gli oggetti si pongono al polo negativo: al polo positivo si pone una lastra di platino (4). Il liquido contiene platinato di potassa; la presenza dell'ossalato di potassa favorisce probabilmente la riduzione del metallo.

(1) È il fosfato di soda deacquificato e calcinato a rosso, la cui formola è $(NaO)^2PhO^5$ (§ 490).

(2) Non servono il solfito e l'iposolfito d'ammoniaca.

(3) *Technologiste* 1855, p. 116.

(4) *Technologiste* 1853, p. 293.

§ 2051. — **Ramatura galvanica.** — Col mezzo di una corrente galvanica si può, siccome vedemmo, precipitare il rame sopra un corpo conduttore, da cui poi la crosta si stacchi e ne mostri riprodotta l'immagine. In circostanze opportune, il rame precipitandosi su di un corpo metallico o no, si depone sotto forma di strato alto più o meno, che vi rimane aderente e capace di resistere al fregamento ed a violenze meccaniche.

Tra le varie applicazioni di questo modo di precipitare il rame, dobbiamo rammentare quella in cui si coprono di questo metallo scolture o rilievi, ai quali vuolsi applicare il rame per modo che ne ricopra interamente la superficie senza sensibilmente mutarne le proporzioni. Così avviene nella ramatura delle statue, dei bassi rilievi ecc. di gesso o di terra, ecc. La qual cosa non presenta teoricamente veruna difficoltà. Resa infatti la materia di cui si compone l'oggetto inalterabile pel contatto della soluzione di solfato di rame (1), poi fattane la superficie capace di condurre l'elettrico, col fregarla con polvere di grafite, che regolarmente si applica sovr'essa e si fa aderire col pennello, si introduce l'oggetto stesso entro una cassa contenente soluzione di solfato di rame, quindi col mezzo di conduttori metallici se ne fa comunicare la superficie metallizzata col polo negativo della pila: nella cassa stessa s'introduce una o più lamine di rame le quali si fanno comunicare col polo positivo della pila medesima. La scomposizione procede per tale maniera così che la superficie dell'oggetto si ricopra d'uno strato di rame ridotto. Come si scorge, è questo modo di procedere una ripetizione di quello col quale dicemmo riprodursi l'immagine d'una medaglia; con questa differenza tuttavia, che in quel caso non ha importanza la regolarità del deposito metallico, di cui solo deve essere visibile la faccia per cui combaciasi colla matrice da cui si deve distaccare, mentre nel caso presente è la superficie opposta dello strato metallico che deve rimanere visibile e conservare i delineamenti dell'oggetto su cui si depose: quindi è mestieri che la deposizione succeda regolare su tutta la superficie, che lo strato metallico non sia qua più, là meno alto, il che è grave difficoltà quando si tratta di ramare oggetti i quali siano tondeggianti, quali sono le statue, i rilievi, ecc.; a tale scopo si giunge col disporre intorno e di fronte all'oggetto lastre di

(1) Vedi § 2059.

rame, le quali seguano ondulate e contorte presso a poco l'andamento della superficie da ricoprirsi di rame; le quali lastre ripartiscono e diffondono uniformemente la corrente elettrica sulla superficie accennata, e rendono perciò regolare ed uniforme la deposizione del metallo. Egualmente è d'uopo aver riguardo alla intensità della corrente, la quale produce aspetto diverso e più o meno piacevole nello strato di rame deposto, di cui la superficie apparisce ora come levigata od a piccoli grani, ora come cristallina e smorta.

In eguale maniera si possono ricoprire di strato di rame aderente oggetti di storia naturale, siccome frutti, fiori, insetti, uccelli, ecc., conservandone intera la forma e la posa: basta infatti per ciò che la loro superficie si renda conduttrice col mezzo di polvere di grafite, e che poi essi si sottopongano alla ramatura galvanica. La quale applicazione piuttosto curiosa che utile si deve ravvisare: la maggior parte degli oggetti che così si preparano, se freschi si guastano col tempo sotto lo strato metallico che li ricopre, sicchè questo si deturpa per macchie di ossidazione: pochi poi sono gli oggetti naturali che possano essiccarsi prima della ramatura senza perdere più o meno della loro forma.

Un'applicazione importante per l'arte dell'impressione consiste nel ramare la superficie dei caratteri di stampa e renderne più lunga la durata. La qual cosa non presenta difficoltà, essendo i caratteri già buoni conduttori come corpi metallici. Questa applicazione torna specialmente giovevole pei caratteri stereotipici.

Per tali operazioni di ramatura che si eseguiscono sui metalli si suggerirono parecchie maniere di liquidi ramiferi. Vedemmo potersi impiegare il solfato di rame. Il signor Steele suggerisce una mescolanza di 25 litri d'acqua distillata, 1 chil. di potassa d'America, 75 gr. d'acetato di rame, $^1/_2$ litro d'ammoniaca liquida concentrata, e 64 gr. di cianuro di potassio. Nel liquido che tiene in soluzione cotali ingredienti si introducono gli oggetti metallici da ramarsi, e si fanno comunicare col polo negativo della pila (1). Per la ramatura del ferraccio il sig. Newton suggerisce di precipitare carbonato di ossido di rame da una soluzione del solfato di questo metallo, e ridisciogliere il precipitato in una soluzione di cianuro di potassio (2).

(1) *Technologiste* 1851, p. 449.

(2) *Technologiste* 1855, p. 12.

Per la ramatura del ferro il sig. Elsner consiglia una soluzione di solfato di sottossido di rame che egli prepara nel modo seguente. Dalla soluzione di un sale di rame si precipita l'ossido idratato col mezzo di una soluzione di potassa caustica: l'ossido, lavato, si mesce con una soluzione concentrata di solfito di soda: una parte dell'ossido si discioglie: il liquido si separa colla filtrazione dall'ossido non disciolto. Si ottiene così una soluzione incolora la quale contiene solfito di sott'ossido di rame: si affievolisce questa soluzione con alquanta acqua e si rende alcalina con addizione di carbonato di soda. In questo liquido il ferraccio, avvivato a dovere, ed annesso al polo negativo di una pila, mentre una lamina di rame rappresenta il polo positivo, si copre di uno strato di rame ridotto di colore rosso roseo (1). La reazione alcalina del liquido è condizione indispensabile per la buona riuscita della ramatura.

§ **2052**. — Un procedimento particolare di ramatura del ferraccio e del ferro debbe qui rammentarsi, col quale l'operazione si semplifica d'assai, eludendosi le difficoltà che si incontrano quando si cerca di ottenere uno strato di rame compiutamente aderente al ferro. Il signor Oudry (2) applica sulla superficie del ferraccio uno strato sottile di vernice seccativa: il che si fa molto prontamente per immersione. L'oggetto coperto di vernice è portato in un forno (*étuve*) dove si scalda moderatamente per un'ora: spirato questo tempo, la vernice ha preso bastante coesione perchè si possa rendere capace di condurre l'elettricità col farvi aderire polvere di grafite. Per farvi deporre il rame egli usa un apparecchio semplice analogo alla pila di Daniell. Nel vaso ampio e proporzionato alla mole degli oggetti da ramarsi egli pone soluzione di solfato di rame: in questo liquido egli immerge un vaso poroso che non è altro che un sacco di tela fitta da vele a maglie strettissime cui egli inchiude per maggior sicurezza in un paniere di vimini. Nel sacco egli versa acido solforico debole e vi immerge quindi una lamina di zinco avvolta

(1) *Technologiste* 1855, p. 11.
In questo bagno si copre di rame il ferraccio avvivato anche per semplice immersione. L'autore consiglia il medesimo liquido per la ramatura dello zinco, ma osserva che lo strato di rame non vi riesce tanto bello come quando si adopera per tale uso una soluzione di tartrato doppio di potassa e di rame.

(2) *Technologiste* 1857, p. 408.

sopra se stessa a modo di cilindro. Dallo zinco partono fili conduttori i quali vanno ad unirsi agli oggetti di ferraccio preparati, come dicemmo, con vernice e grafite. La corrente si stabilisce tosto (come nella pila di Daniell) (§ 2034), e determina la ramatura della superficie degli oggetti, i quali estratti dal bagno sono lavati, seccati, quindi coloriti, se vuolsi, in bronzo, verde antico, ecc.

Abbiamo detto che con tal maniera di procedere le difficoltà che si incontrano nella ramatura del ferraccio sono eluse. Infatti qui non è più necessario procedere ad avvivamento, operazione sempre lunga e difficile, specialmente trattandosi di ferraccio: non è più d'uopo ricorrere ad un bagno metallifero dispendioso: la superficie del ferraccio perde per l'applicazione della vernice la più gran parte delle irregolarità che la guastano. Il sig. Oudry applica specialmente questo procedimento alla ramatura del ferraccio lavorato in mobili rustici, letti di ferraccio o di ferro, statue per monumenti, ecc.

§ **2053**. — **Stagnatura galvanica.** — Ai varii metodi di stagnatura che abbiamo già accennati ai §§ 1783 e 1874 dobbiamo ancora aggiungerne alcuni che sono applicazioni della galvanoplastica. La stagnatura che per tal modo si eseguisce, dà agli oggetti fabbricati un aspetto particolarmente piacevole, giacchè lo stagno che sovra essi si precipita è puro, ed esente da mescolanza d'altri metalli.

Anticamente conosciuto è il metodo col quale si imbiancano per mezzo di una leggera velatura di stagno gli spilli di ottone o di rame. Per tale scopo si usano bacini o catini di stagno del diametro di m. 0,45 con orli molto rilevati: sul fondo di essi si pongono gli spilli disposti a strato sottile. I bacini così caricati in numero di 18 o 20, si pongono l'uno nell'altro, così che ne risulti una colonna la quale si porta in una caldaia di rame: questa poi si riempie d'acqua limpida in cui si disciolgono 2 chil. di cremore di tartaro (talvolta un misto di cremore di tartaro, allume e sale marino): la soluzione riempie non solo la caldaia, ma i catini altresì. Portasi il liquido alla bollizione e vi si mantiene per 4 ore: al termine di questo tempo si estraggono i catini e si trovano gli spilli perfettamente imbiancati per lo strato di stagno che vi si depose, e non si ha più che a lavarli, seccarli e lustrarli. La spiegazione di questo modo di stagnatura stà in ciò, che lo stagno si costituisce in condizione elettro-positiva pel contatto degli spilli (rame); perciò esso si discioglie nel liquido acido, mentre gli spilli si costituiscono in condizione di elettricità

negativa, e si rendono capaci di ridurre lo stagno che è disciolto nel liquido il quale sovr'essi si precipita.

§ **2054**. — Per la stagnatura galvanica del ferro e di altri metalli il sig. Roseleur raccomanda i due procedimenti seguenti:

1° Si fa una soluzione di 30 gr. di bitartrato di potassa in 10 litri d'acqua pura e vi si aggiungono 20 gr. di protocloruro di stagno. In questo liquido si immergono gli oggetti metallici dei quali si avvivò la superficie col mezzo degli acidi nitrico o cloridrico ecc. Nel bagno s'introducono ritagli di zinco i quali tocchino gli oggetti; questi vengono così costituiti in condizione elettro-negativa, e precipitano lo stagno mentre lo zinco si discioglie.

2° Entro 500 litri d'acqua distillata si disciolgono 6 chil. di pirofosfato di soda ed 1 chil. di protocloruro di stagno. Il liquido deve essere tenuto ad una temperatura di +70° a +80°. Nel bagno si immergono da una parte l'oggetto da stagnarsi comunicante col polo negativo della pila; dall'altra e di fronte una lamina di stagno annessa al polo positivo. L'autore asserisce che questo procedimento si applica con successo alla stagnatura del ferro, dell'acciaio, del rame, del piombo, ecc. (1). Secondo quanto asserisce il sig. Roseleur, si può anche prescindere dall'uso della pila, bastando all'uopo che gli oggetti di ferro, di ferraccio, di rame, di piombo, ecc. si immergano nel liquido, e con essi si pongano a contatto frammenti di zinco, perchè la stagnatura proceda da sè.

Per stagnare lo zinco egli usa la pila: il liquido è allora composto sciogliendo in 600 litri d'acqua 5 chil. di pirofosfato di soda ed 1 chil. di protocloruro di stagno seccato e fuso.

Un metodo di stagnatura per immersione fu di recente proposto dal sig. Gersheim. Si prende 1 parte in peso di cloruro di stagno, 1/4 di parte di sale ammoniaco, 1 parte di sale marino, ed il tutto si discioglie in un miscuglio di 2 parti d'acido nitrico e 4 parti d'acido cloridrico. Questo liquido, acido fortemente, si diluisce con acqua, e più o meno secondo la natura del metallo da stagnarsi. Questo deve essere accuratamente avvivato quindi immerso nel bagno, e lasciarvisi più o meno secondo la ricchezza dello strato di stagno che vuolsi deporre. Per stagnare il ferro ed il rame giova che gli oggetti sian posti in contatto con un filo di zinco, mercè cui la sta-

(1) *Technologiste* 1851, p. 115; e 1854, p. 630.

gnatura riesce più rapida e più sicura. L'autore raccomanda questo suo procedimento specialmente per coprire di stagno l'interno degli oggetti cavi di rame, come ad esempio dei tubi: e per la stagnatura dei metalli che si fondono a bassa temperatura (1).

La solubilità dell'ossido di stagno negli alcali caustici, potassa e soda, può essa pure prestarsi alla preparazione de' bagni stanniferi (soluzioni di stannato di soda e potassa) dai quali col mezzo della pila si precipiti lo stagno ridotto sulle superficie metalliche.

§ **2055**. — **Zincatura galvanica.** — L'applicazione dello zinco sui metalli si può pure eseguire con metodi galvano-plastici, come pel primo accennò il sig. Ruolz.

Il sig. Elsner (2) accenna alla possibilità d'ottenere questo risultamento coll'impiego di una soluzione d'ossido di zinco in un liscivio di potassa caustica.

Il sig. Riepe riferendo i risultati delle sue ricerche su questo argomento accennò all'impiego di parecchi liquidi i quali possono adoprarsi per l'uso medesimo; essi sono:

1° Una soluzione di solfato di zinco;

2° Una soluzione di cianuro di zinco nel cianuro di potassio;

3° Una soluzione di cloruro doppio di zinco e di ammonio;

4° Una soluzione d'iposolfito di zinco.

Tra questi liquidi riuscirono a buon risultamento in particolar modo la soluzione di solfito di zinco, e quella del doppio cloruro. La soluzione deve essere affievolita con acqua, e la corrente galvanica che ne determina la scomposizione vuole essere debole. Senza queste precauzioni lo zinco si precipita, poi si stacca in forma di pellicola. Gli oggetti da zincarsi debbono essere avvivati con cura.

Il solfito di zinco si prepara disciogliendo con acido solforoso sciolto nell'acqua il carbonato d'ossido di zinco ottenuto per precipitazione. Il doppio cloruro si prepara come dicemmo al § 696.

Per la zincatura del ferro adopera il sig. Newton una soluzione di ferro cianuro di zinco nel cianuro di potassio.

La zincatura del ferro per via galvanica può avere in molte circostanze la preferenza sulla zincatura comune, specialmente quando il volume e le forme degli oggetti voglionsi conservare.

(1) *Technologiste* 1858, p. 243.

(2) *Technologiste* 1849, p. 117.

§ 2056. — **Piombatura galvanica.** — Tuttochè poco usitata, e di poca utilità sia la deposizione del piombo per via galvanica sopra i metalli, e non possa economicamente sostituirsi ai procedimenti che abbiamo altra volta descritti, coi quali si applica uno strato notevole di piombo sulla superficie del ferro, ad esempio, per acconciarlo ad usi ai quali esso di per sè non si può prestare, tuttavia la accenniamo come applicazione possibile della corrente galvanica. La solubilità dell'ossido di piombo negli alcali caustici, specialmente nella potassa e nella soda, fornisce il mezzo di preparare bagni piombiferi nei quali se si immergono corpi metallici avvivati, comunicanti col polo negativo della pila, mentre un conduttore positivo si immerge di contro ai medesimi con appesa una lastra di piombo, avverrà la deposizione di piombo, che potrà aderire ai metalli, e formarvi uno strato continuo.

§ 2057. — **Cobaltatura e Niccolatura galvanica.** — Il sig. Ruolz ha pure estesa l'applicazione di una corrente elettrica alla precipitazione del cobalto e del niccolo sopra i metalli. Egli coperse di uno strato di cobalto strumenti musicali metallici, dando loro in tal guisa la tinta bianca analoga a quella del platino. Per oggetti di selleria, per serrature, ecc. il signor Ruolz usò il niccolo, il quale si applica ed aderisce bene al ferro, ed il cui prezzo è meno elevato di quello del cobalto. Le applicazioni del cobalto sul ferro tornerebbero, secondo il sig. Dumas, di vantaggio nella confezione degli orologi da campanile, delle serrature di gran costo e simili, giacchè per esse si preserva il ferro dalla ossidazione.

§ 2058. — **Precipitazione galvanica di leghe metalliche.** — È cosa assai difficile il precipitare col mezzo di una corrente galvanica le leghe metalliche, le quali per lo più si compongono di metalli i cui poteri elettrici sono assai gli uni dagli altri diversi. Alcune applicazioni tuttavia meritano d'essere qui accennate.

Il signor Steele prepara un bagno per precipitare sui metalli uno strato di ottone disciogliendo in 25 litri d'acqua distillata 1 chil. di potassa d'America, 75 gr. di acetato di rame, 64 gr. di cianuro di potassio e 130 a 150 gr. di solfato di zinco. Il bagno così composto vuole essere lasciato a sè per 3 o 4 giorni (1).

Per lo stesso scopo, di coprire di ottone per via galvanica il fer-

(1) *Technologiste* 1851, p. 449.

raccio, adopera il sig. Newton un bagno metallifero composto nel modo seguente:

1° Da soluzione di solfato di zinco si precipita lo zinco col mezzo del prussiato di potassa: il precipitato (ferro cianuro di zinco) lavato su d'un filtro si ridiscioglie col mezzo del cianuro di potassio;

2° Da una soluzione di solfato di rame si precipita il rame in carbonato col mezzo di una soluzione di carbonato di potassa: il precipitato lavato si ridiscioglie con soluzione di cianuro di potassio.

Per ottenere un bagno da cui si precipiti ottone sotto l'influenza della corrente galvanica, si mescono le soluzioni 1 e 2 in proporzioni convenienti.

Per procedere alla ottonatura del ferraccio il sig. Newton comincia dall'avvivare a dovere la superficie degli oggetti: poi li copre di uno strato di rame o di zinco facendo uso dell'uno e dell'altro dei bagni suindicati: quando la superficie del ferraccio è bastantemente coperta egli immerge gli oggetti nel bagno misto di rame e zinco, facendoli comunicare col polo negativo della pila, mentre al polo positivo egli immerge nel liquido stesso una lastra di ottone la cui composizione sia analoga a quella dello strato che vuolsi deposto (1). Il ferraccio coperto di ottone si presta assai bene alla indoratura ed alla argentatura.

Abbiamo già al § 2046 accennato al mezzo col quale si può dare colore agli oggetti indorati per via galvanica, col precipitarvi sopra, mercè l'elettrica corrente, uno strato di oro e rame ad un tempo, ossia una lega il cui titolo sia quello appunto che presenti il colore che vuolsi sviluppare sugli oggetti indorati.

Fotografia.

§ **2059**. — Dicesi *fotografia* l'arte per cui i raggi di luce che partono da un oggetto, ricevuti sopra una superficie *sensibile*, vi s'imprimono, lasciandovi una immagine permanente, una fedele rappresentazione dell'oggetto da cui essi partirono.

Riposa quest'arte sulla proprietà di cui godono i raggi luminosi di

(1) *Technologiste* 1855, p. 12.

produrre sopra parecchie e diverse sostanze fenomeni di scomposizione pei quali se ne mutano l'apparenza, il colore, le reazioni. Tali effetti della luce erano già da lungo tempo conosciuti; tra gli altri citeremo l'annerimento dei sali d'argento, e specialmente del cloruro, il quale, bianchissimo al momento della precipitazione, s'imbrunisce, diventa violaceo, poi nero, se soggiaccia direttamente all'azione dei raggi solari, ed inoltre perde la proprietà che è uno dei suoi precipui caratteri, quella per cui esso si discioglie nell'ammoniaca. Già dal principio di questo secolo Davy avea cercato d'applicare questo fatto a riprodurre stampe, incisioni, ecc. (1). Simili tentativi avea fatti Wedgwood. La carta impregnata di cloruro d'argento si copriva con una stampa, e così si esponeva ai raggi del sole: ne riusciva sulla carta preparata un'immagine che rappresentava in bianco i tratti neri del disegno ed in nero le sue parti bianche. Come si scorge, il primo passo della fotografia era fatto: mancarono tuttavia ai chimici succitati i mezzi con cui fissare l'immagine tosto che erasi prodotta, di rendere cioè inalterabile alla luce la parte del cloruro d'argento non alterato: mancò pertanto il mezzo di adoperare l'immagine così prodotta (immagine negativa) per ottenere una fedele rappresentazione della stampa, in cui i lumi corrispondessero ai lumi, le ombre alle ombre (immagine positiva). Ma mancò loro ancor più il mezzo con cui si rendesse il cloruro d'argento bastantemente sensibile per ricevere l'impronta di un'immagine prodotta dalla camera oscura (2). Niepce fu il primo (1813) che riuscisse a risolvere il problema di ricevere l'immagine di un oggetto rappresentato nella camera oscura sopra una sostanza sensibile, e renderne l'impronta permanente: ma egli non ebbe ricorso ai sali d'argento ai quali più tardi si sarebbe fatto ritorno: egli si servì di materie bituminose.

Fra le sostanze ch'egli sottopose a sperimenti scelse il bitume di Giudea, che, solubile negli olii essenziali, esposto ai raggi del sole si muta in maniera che più non si scioglie in cosiffatti veicoli. Il metodo di Niepce consisteva in queste operazioni. Per copiare una stampa egli rendeva questa trasparente coll'imbeverla d'una vernice,

(1) Prima di Davy, Charles si servì del cloruro d'argento per produrre sulla carta, sotto l'influenza della luce, immagini di profilo (*silhouettes* dei Francesi).

(2) Non è mestieri che diciamo della costruzione della camera oscura, la quale è strumento a tutti conosciuto.

e l'applicava sopra una lastra di stagno coperta di uno strato sottile di bitume giudaico: esponeva il tutto ai raggi del sole; dopo un certo tempo il bitume giudaico erasi alterato là dove la luce passando pei bianchi l'avea colpito, non in quelle parti che coperte dai tratti neri non aveano sentita l'influenza della luce. Ottenuta l'immagine, egli la fissava immergendo nell'olio di lavanda la lastra metallica; così il bitume non alterato si disciglieva; rimanevano i tratti permanenti corrispondenti ai lumi del disegno. Con tali lastre coperte di bitume, e più tardi con lastre di rame inargentate, egli giungeva a ricevere l'immagine degli oggetti in una camera oscura, ed a fissarvela colle lavature eseguite con un misto d'olio di lavanda e di petroleo. I disegni fotografici così prodotti aveano per fondo la superficie riflettente del metallo denudato, la quale rappresentava inoltre i tratti scuri dell'immagine ricevuta, mentre i tratti luminosi di questa erano rappresentati dal bitume imbiancato per mezzo della luce, e reso insolubile. Per dare maggior forza a tali disegni ricorreva inoltre il Niepce all'azione dell'acido solfidrico, a cui esponeva la lastra dopo la lavatura; così gli scuri riuscivano più intensi pel solfuro metallico prodottovi, e maggiormente i lumi vi si disegnavano.

Un inconveniente grave, compagno a questo modo di operare, era la lentezza con cui si producevano le immagini; la luce debole della camera oscura dovea operare lungo tempo sull'asfalto per mutarlo profondamente, e renderlo insolubile.

§ **2060**. — La risoluzione del problema, già quasi conseguìta da Niepce, è dovuta a Daguerre, compagno a quello nelle ricerche fotografiche, ed a lui succeduto in tale carriera.

Daguerre osservò che una lastra di rame inargentata esposta ai vapori d'iodio, poi parzialmente ai raggi solari, si alterava per modo che quando si esponeva ai vapori di mercurio, la parte che era stata illuminata prendeva aspetto sensibilmente diverso da quella che non avea provata l'azione della luce; osservò inoltre che quella parte che non avea ricevuta azione di luce cessava di essere sensibile a questo agente naturale se se ne toglieva la patina iodurata con una lavatura, che prima fu di sale marino, poi d'iposolfito di soda.

Da quel punto era trovato il procedimento di ricevere e di fissare l'immagine.

Tali sono i primi passi dell'arte fotografica, o, per dir meglio, tale fu la sua origine.

§ **2061**. — Ma i perfezionamenti si successero rapidi (1). Il ioduro d'argento era lento assai ad alterarsi dalla luce, conveniva rinvenire un agente chimico che producesse sull'argento uno strato che in pochi istanti fosse chimicamente modificato dalla luce, ed in modo conforme al ioduro d'argento. A tale scopo servirono il cloro, il bromo, il cloruro di bromo, e parecchie altre sostanze, le quali per l'effetto che esse producono di sollecitare la produzione dell'immagine, presero il nome di *sostanze acceleratrici*. Così si trovò che una lastra di rame inargentata esposta dapprima al vapore di iodio, poi al vapore che emana da una soluzione acquosa di bromo, riesce pronta a ricevere l'impressione della luce 60 volte più, che non sarebbe se fosse semplicemente iodurata. Egli si comprende come l'impiego di sostanze acceleratrici abbia reso possibile l'applicare la daguerreotipia al ritrarre oggetti animati, nei quali l'immobilità continuata per qualche tempo è cosa, per così dire, impossibile.

A tal segno pertanto l'operazione si riassumeva nelle seguenti operazioni: 1° esporre una lastra di rame argentato, per la parte coperta d'argento bene avvivata ai vapori di iodio; 2° fare agire sulla medesima superficie una sostanza acceleratrice (bromo, cloro, cloruro di bromo, ecc.); 3° portare la lastra nella camera oscura, e lasciarvela per un tempo sufficiente a ricevere l'immagine dell'oggetto; 4° esporre la lastra ai vapori di mercurio, i quali rendevano tosto visibile l'immagine modificando quelle parti della lastra sulle quali la luce avea alterato più o meno il ioduro, o ioduro e bromuro d'argento; 5° lavare la lastra con soluzione di iposolfito di soda che fissa l'immagine, e toglie alla parte di essa che non fu colpita dalla luce la proprietà di più oltre alterarsi.

§ **2062**. — Le immagini fotografiche così ottenute erano pallide, di poca vivacità: a renderle più manifeste e decise suggerì con successo il sig. Fizeau l'uso dell'iposolfito di soda e d'oro. Dicemmo al § 1218 della preparazione di questo sale. Se sulla lastra che ha ricevuta l'immagine fotografica, e quindi i vapori di mercurio, si versa la soluzione di questo sale, e vi si scalda leggermente, scorgesi tosto avvivarsi l'immagine, farsi più intensi i neri, e più chiari e decisi i lumi.

(1) Non parliamo qui di perfezionamenti fisici nella costruzione della camera oscura, che acconciata a tal genere di operazioni prese il nome di *Daguerreotipo*.

L'azione dell'iposolfito di soda e di oro consiste, 1º nel disciogliere il ioduro, o iodobromuro d'argento non alterato dalla luce, e fissare l'immagine; 2º nel fornire sulla lastra un precipitato d'oro ridotto; questo deponendosi sui neri, vi forma una velatura che copre l'argento e gli dà un tono bruniccio; deponendosi sui lumi, e trovandovi mercurio, vi si unisce e s'imbianca, così che questi più manifestamente risaltano sopra il fondo indorato.

§ **2063**. — **Fotografia su lastra metallica**. — Le cose dette danno un'idea bastantemente precisa del procedimento fotografico sopra lastra di rame argentato; restano solo ad accennarsi alcuni particolari pratici di esecuzione quali si seguono al presente, nell'esposizione dei quali dobbiamo essere brevissimi.

La lastra di cui si fa uso è di rame inargentato, o più comunemente di rame coperto d'uno strato d'argento (*plaqué*) (§ 1973). Giovano altresì, e sono più sensibili, le lastre di rame inargentate per via galvanica (§ 2048). L'argento deve essere non meno di $^1/_{30}$ del peso della lastra.

1º Si brunisce la lamina dalla parte dell'argento col fregarla con polvere di tripoli finissima, e con un cuscinetto o piumacciolo di cotone cardato, dapprima inumidito con un misto d'alcool e di essenza di trementina (1), poi asciutto. Si toglie quanto aderisce alla lastra con un piumacciolo di cotone, e si compie la pulitura con rosso d'Inghilterra (colcotar) e con una pelle di daino, poi con una pelle identica alla precedente, ma senza rosso d'Inghilterra. Si riconosce che la lamina è perfettamente mondata quando ha riflesso uniforme, ed alitandovi sopra si appanna regolarmente.

2º Si dà sensibilità alla lastra nel modo seguente. Si ha una cassetta a doppio compartimento: nell'uno di questi si pone uno strato di iodio, alto alcuni millimetri: nell'altro uno strato di bromuro di calce (2). I compartimenti debbono corrispondere in dimensioni alla ampiezza della lastra. Questa si pone dapprima sul compartimento del iodio. La lastra prende successivamente le tinte

(1) Parti eguali dei due ingredienti. L'alcool a 36 gradi dell'areometro.

(2) Questo corpo si prepara per l'uso ponendo nella cassetta accennata un 100 grammi incirca di calce sfiorita di recente, che vi forma uno strato di 1/2 centim. Nel mezzo di essa si pone una cassolina di vetro contenente 20 gr. incirca di bromo. Si copre la cassetta; i vapori di bromo vi si spandono, e sono assorbiti dalla calce,

giallo-chiara, giallo-scura, rossastra, rossa di rame, violacea, azzurra, verde. Se vuolsi eseguire un ritratto, basta raggiungere la tinta dal giallo al rosso. Al principio di quest'operazione si pone in oscillazione un pendolo formato di un filo fisso ad un uncino e portante una palla di piombo all'estremo suo libero. Notasi il numero delle oscillazioni che il pendolo fece nel tempo necessario a conseguire la tinta accennata; quando questa si raggiunse si fa passare la lastra sul compartimento del bromuro di calce, e vi si lascia esposta ai vapori di bromo finchè abbia presa una tinta rosso-violacea. A questo punto si riconduce la lastra sul iodio e vi si lascia per un tempo che sia $^1/_3$ di quello per cui durò la prima iodurazione.

Una lastra così preparata è sensibilissima alla luce, e serve specialmente pei ritratti. Una meno lunga esposizione al iodio ed al bromo dà una maggiore sensibilità alla lastra, e giova per le vedute di paesi, ecc.

Le lastre preparate si conservano in una cassetta allo scuro. Si possono impiegare anche parecchie ore dopo la preparazione, ma è più utile adoperarle immediatamente, o meglio quindici o venti minuti dopo.

3° Si espone la lastra alla immagine della camera oscura nel daguerreotipo. È necessario, prima di procedere a quest'operazione, disporre lo strumento in modo che l'immagine riesca nitida sul vetro smerigliato di cui lo strumento è provveduto: a questo punto si colloca rapidamente la lastra di contro all'immagine in modo che la riceva pienamente. L'esposizione deve durare più o meno, secondo circostanze diverse di temperatura, d'intensità di luce, della serenità od oscurità del cielo: del resto operando coi reagenti accennati essa è sempre di pochi minuti.

4° Si sviluppa l'immagine, la quale fino a questo punto non è visibile, col portare la lastra in una cassetta nella quale si svolgono vapori di mercurio. La cassetta è di legno: in fondo ad essa è un piccol serbatoio di ferro in cui si contiene mercurio; questo si scalda a +60° incirca con una lampadina a spirito di vino. Un ter-

la quale si colora in rosso di rame. Si può preparare eziandio bromuro di calce ponendo in un fiasco, provveduto di turacciolo smerigliato, alquanta calce idratata in polvere sottile, poi aggiungendovi alquante gocce di bromo, chiudendo il fiasco, ed agitando vivamente il miscuglio.

mometro indica la temperatura a cui si porta il mercurio. La cassetta ha una parete di vetro per cui si può osservare a lume di candela l'andamento dell'operazione: la mercurizzazione della lastra è giunta a giusto segno quando i lumi o bianchi dell'immagine si sono resi ben manifesti. Allora essa si toglie dalla cassetta a mercurio.

5º Si fissa l'immagine immergendo la lastra senza ritardo in una soluzione d'iposolfito di soda (20 gr. di sale in 100 gr. d'acqua) (1); la lastra vi si agita, poi si lava immediatamente entro acqua distillata. Essa si porta quindi sopra un sostegno metallico, e vi si pone in perfetta orizzontalità colla faccia argentata in alto, poi sovr'essa si versa soluzione di cloruro d'oro, ovvero d'iposolfito di soda e d'oro (2). La soluzione si versa sulla lastra in modo che non trabocchi; con una lampada a spirito a grossa fiamma si scalda la faccia inferiore della lastra; il calore dev'essere applicato rapidamente, sicchè sorgano dalla superficie metallica bollicine di vapore che si sollevano. A questo punto si afferra la lamina per uno dei suoi angoli con una tenaglietta, si inclina rapidamente per gettare in un vaso sottoposto il liquido sovrastante, poi si lava immediatamente con acqua stillata: la lavatura dev'essere accurata ed a molta acqua che si affonde sull'immagine, la quale riesce così monda e tersa.

La lastra così preparata si asciuga a moderato calore sopra la fiamma della lampada a spirito, con cui si scalda la superficie opposta a quella dell'immagine. Tale è il procedimento che si segue nelle operazioni fotografiche sopra lastre di rame argentate. La perfezione delle immagini dipende dall'esattezza nell'operare, e specialmente dall'afferrare il giusto limite di iodo-bromurazione della lastra, e di mercurizzazione.

§ **2064. — Fotografia sulla carta.** — La fotografia sopra lastra di rame inargentata fu per lungo tempo la sola che si praticasse. Era già cosa meravigliosa; ma i risultati che più tardi si ottennero colla fotografia sulla carta sensibile superarono ogni aspettazione. Le im-

(1) Secondo altri, 40 parti d'iposolfito e 100 d'acqua. — Vedi SELLA, *Plico del fotografo.*

(2) Si può adoperare soluzione di questo sale preparato come dicemmo a § 1218, ovvero si fa soluzione di 1 gr. di cloruro d'oro puro in 600 gr d'acqua, e si mesce a soluzione di 4 gr. d'iposolfito di soda in 400 gr. d'acqua. Si agitano le due soluzioni: il miscuglio si serba in un fiasco.

magini fotografiche su lastra metallica hanno pressochè sempre un riflesso che ne deturpa alquanto l'aspetto: era d'altronde limitata in certo modo l'estensione delle lastre metalliche inargentate, delle quali potevasi far uso senza che occorresse una spesa notevole. Si aggiunge che le immagini sulla lastra metallica sono rovesciate, cioè presentano gli oggetti di destra a sinistra, e reciprocamente.

La fotografia sulla carta ovviò a siffatti inconvenienti.

L'inglese Talbot è l'inventore di questo procedimento. Egli ricondusse la fotografia all'epoca dei primi tentativi di Davy e di Wedgwood, servendosi di cloruro d'argento per materia sensibile ed impressionabile dalla luce. La sua scoperta data dal 1839. Poche parole possono dare un'idea di questo procedimento. Un foglio di carta s'imbeve di cloruro d'argento: esso è quindi presentato all'immagine nella camera oscura; per tal modo esso riceve l'impronta della luce: l'immagine si mostra nera là dove la luce alterò il cloruro (1), bianca là dove la luce non operò. L'immagine era rovesciata, e per soprappiù invertita nelle tinte (prova negativa). Ma una tale immagine era appunto il mezzo per cui Talbot otteneva le immagini dirette. Infatti, ottenuta questa prima prova, e fissata con opportuni scioglienti che togliessero il cloruro d'argento non alterato dalla luce, e rendessero più sicure e più franche le tinte nere corrispondenti ai chiari, rovesciava questa immagine sopra un altro foglio di carta reso sensibile col cloruro d'argento; ciò fatto, egli esponeva ai raggi del sole l'immagine negativa ed il foglio preparato sottostante, e ben tosto si produceva su questo una nuova immagine, fedele riproduzione della negativa, ma raddrizzata, e quel che più monta, coi lumi e gli scuri al loro sito naturale, corrispondenti ai lumi ed agli scuri dell'immagine della camera oscura. La quale immagine, che fu detta *positiva*, veniva poi avvivata e fissata convenientemente.

Dopo questa breve esposizione di fatti riuscirà facile il comprendere come ora si proceda nella fotografia colla carta. Puossi adoperare la carta sensibile secca od umida.

§ **2065. — Fotografia colla carta secca.** — È un procedimento comodo ed acconcio specialmente per le operazioni in campagna. La

(1) Impiegava Talbot più tardi, per avere maggiore sensibilità, il ioduro d'argento.

carta che a tale uso si destina e che trovasi in commercio, deve essere di grana fina ed uniforme, sottile, bene incollata, e di tessitura omogenea, il che si riconosce quando la si guarda per trasparenza.

1° La prima preparazione a cui essa si assoggetta è quella d'incerarla. Si fa fondere in un vaso ampio, piatto e poco profondo della cera bianca perfettamente pura: la fusione si fa a bagno maria. Sulla cera fusa si applica un foglio di carta, e vi si lascia in contatto finchè si riconosca che esso è regolarmente ed uniformemente imbevuto; ciò non esige che pochi istanti; e tosto si toglie il foglio, per sostituirgliene un altro. Per togliere l'eccesso di cera, il foglio si pone trammezzo a due fogli di carta sciugante, e si passa sovra questi un ferro caldo. La carta sciugante s'imbeve dell'eccedente cera che il calore liquefece. Il foglio incerato a dovere deve essere egualmente trasparente in tutti i suoi punti.

2° La carta incerata deve essere imbevuta di ioduro di potassio. Per ottenere questo intento si prepara una soluzione nel seguente modo. Prendonsi 500 cent. cubici di siero di latte depurato (1), vi si sciolgono 10 gr. di ioduro di potassio e gr. 0,50 di cianuro di potassio. Si agita il miscuglio e si filtra. Ovvero in 500 cent. cubi d'acqua distillata si sciolgono 25 gr. di zucchero di latte, poi le proporzioni accennate di ioduro e di cianuro di potassio. Giova aggiungere al liquido alquanto iodio. Al bagno accennato taluno aggiunge ancora 50 centigr. di fluoruro di potassio (§ 407). È mestieri che il ioduro di potassio sia perfettamente puro (2).

Un'altra maniera di preparare il liquido iodurante consiste nel mescere a 1000 gr. (1 litro) d'acqua 80 gr. di riso di bellissima qualità ed 8 gr. di colla di pesce, e far bollire il miscuglio fino a che il riso si rompa. Al liquido passato per tela fitta si aggiungono 40 gr. di zucchero di latte, e 20 gr. di ioduro di potassio (3). La soluzione si passa per tela: giova aggiungere a tale soluzione da 20 a 25 gr. di iodio.

Dell'una o dell'altra delle accennate soluzioni debbesi imbevere la

(1) La depurazione del siero di latte è cosa facile. Si mesce quale si può avere in commercio con alquanta albumina d'uovo, poi si porta alla bollizione: l'albumina si coagula, il liquido si filtra limpidissimo per panno fitto, o per carta.

(2) Vedi Barreswil e Davanne, *Chimie photographique*. Parigi.

(3) Sella. *Plico del fotografo*. Torino 1856.

carta incerata: perciò ponsi in una catinella larga e poco profonda e ben polita uno strato di circa 1 centimetro del liquido che si ha prescelto; in esso si immergono l'uno dopo l'altro i fogli di carta incerata, in maniera che tutta la loro superficie riesca bagnata, e se ne scaccino le bollicine d'aria che si mostrassero alla sua superficie; a ciò serve un pennello: poi tutti i fogli insieme si lasciano nel bagno per 1 ora, quindi si estraggono e si appendono verticali col mezzo di spilli uncinati ad un filo teso, dove si lasciano a sè, sicchè ne goccioli il liquido eccedente, togliendo al loro orlo inferiore col mezzo di carta sciugante quanto di liquido si vi accumula. La carta esposta all'aria si asciuga, poi si pone in una cassetta dove si conserva.

3° La carta così preparata non è ancora sensibile alla luce. È d'uopo darle questa proprietà col sottoporla ad una immersione in un liquido che chimicamente reagendo sopra il ioduro di potassio vi produca la materia impressionabile dalla luce. A ciò serve la preparazione che dicesi *aceto-nitrato d'argento* (1). Varie sono le proporzioni che si raccomandano per preparare questo miscuglio; ne riportiamo due:

Acqua distillata	gr. 500	gr. 500
Nitrato d'argento	» 30	» 40
Acido acetico cristallizzabile .	» 36 (2)	» 80 (3)

In uno di questi liquidi s'immergono i fogli già iodurati, colle precauzioni che furono già indicate per la precedente operazione, e vi si lasciano per almeno 5 minuti, poi se ne estraggono, e si portano in un bagno d'acqua distillata, rinnovando l'acqua dopo una prima lavatura, quindi portandoli, dopo sgocciolamento del liquido eccedente, ad asciugarsi tra fogli di carta assorbente (4).

(1) La denominazione di *aceto-nitrato* non è certamente precisa, giacchè l'acido acetico vi è misto soltanto al nitrato d'argento, e non forma acido aceto-nitrico, come sembrerebbe indicare la parola.

(2) Barreswil e Davanne, op. cit.

(3) Sella, op. cit.

(4) In questa breve esposizione dei fatti e dei procedimenti fotografici ci troviamo nella necessità di far menzione di corpi organici, dei quali non avemmo ancora occasione di discorrere, ed i quali troveranno il loro posto nel IV volume di questo Manuale.

Questa operazione vuole essere eseguita nell'oscurità. La carta così preparata è divenuta sensibile alla luce. Come ciò sia, è facile il comprenderlo. Imbevuta di ioduro di potassio, o di ioduro e cianuro ad un tempo, la carta, posta nel bagno d'aceto-nitrato d'argento, s'imbeve, per doppia scomposizione, di ioduro d'argento, o di ioduro e cianuro d'argento, che sono le materie essenzialmente impressionabili dalla luce. Lo zucchero di latte deve rimanere in parte nella carta per accelerare la produzione dell'immagine.

4° La carta così preparata s'introduce ora tra due lastre di vetro in un telaio e si porta a ricevere l'immagine degli oggetti nella camera oscura; quivi essa si lascia esposta, finchè si giudica essere avvenuta la chimica mutazione del ioduro d'argento necessaria allo sviluppamento dell'immagine. Il tempo dell'esposizione alla luce è per lo più di un minuto.

5° L'immagine, all'uscir della carta dalla camera oscura, per lo più non è ancora sensibilmente segnata. A svilupparla e renderla manifesta si richiede ora che l'opera della luce si compia col mezzo della reazione di un corpo riducente. Per ciò s'immerge il foglio, altrimenti detto *la prova* (*l'épreuve* dei Francesi) in una soluzione di 2 gr. d'acido gallico (1) in $^1/_2$ litro d'acqua, a cui si aggiungono ancora 30 gocce incirca della soluzione più sopra menzionata di acetonitrato d'argento. A sciogliere l'acido gallico può servire l'acqua stessa in cui si lavarono i fogli di carta usciti dal bagno di acetonitrato. La carta immersa nella soluzione d'acido gallico (2) mostra immediatamente l'immagine, la quale va via via rendendosi più manifesta: in sul principio appariscono solo macchie qua e là sparse, là dove il ioduro d'argento venne più profondamente affetto dalla luce: poi a poco a poco il disegno apparisce coi suoi tratti regolari, bianchi per le parti non illuminate, e neri per le parti illuminate. Sul termine della reazione il foglio prende una tinta uniforme nera. Questa operazione deve eseguirsi in luogo dove non abbia accesso la luce solare.

(1) L'acido gallico è un acido organico che si prepara col mezzo della galla romana, contusa, bagnata con acqua, e lasciata a sè per qualche tempo: l'acido tannico che essa contiene soffre una chimica mutazione, per cui esso si muta in acido gallico, solubile nell'acqua e nell'alcool, capace di cristallizzare in aghi. È un corpo grandemente disposto ad ossidarsi.

(2) Altri consiglia una soluzione satura d'acido gallico nell'acqua, a cui si aggiunga 1/100 del suo peso di nitrato d'argento fuso. — SELLA, op. cit.

6° L'immagine sviluppata col mezzo accennato deve ora fissarsi: è per ciò necessario togliere alla carta quel tanto di sale d'argento, che non modificato dalla luce, e non ridotto dall'acido gallico e dallo zucchero di latte, potrebbe tuttavia ancora annerirsi dalla luce. Per ciò s'immerge la carta in soluzione di 125 gr. d'iposolfito di soda in 1000 gr. d'acqua (1). L'iposolfito di soda discioglie il ioduro d'argento. L'immersione in questo bagno deve durare da $^1/_2$ ora a $^3/_4$ d'ora. Può eseguirsi quest'operazione alla luce solare: essa d'altronde deve continuarsi finchè il disegno siasi nitidamente sviluppato, e siasi dileguata la tinta gialla delle parti che non furono affette dalla luce, e dalle quali si deve togliere interamente il ioduro d'argento, di cui la carta è imbevuta. La prova all'uscire da questo bagno si lava più volte nell'acqua pura. Allora essa è resa inalterabile dalla luce, e si può senza pericolo porla ad asciugarsi all'aria.

La prova ha dopo l'essiccamento un aspetto granoso ed una tinta sporca: questi caratteri scompaiono quando essa si scalda moderatamente sopra un dolce fuoco, il quale fondendo la cera ridona la trasparenza alla carta e dà all'immagine la sua nitidezza. La prova così conseguita è negativa: con essa si ottiene la prova positiva nel modo seguente.

§ **2066**. — La carta per ottenere le prove positive deve essere più spessa di quella che serve alle prove negative. Essa ha una delle sue due facce a grana più fina e più regolare che l'opposta, la quale per lo più mostra i tratti della tela metallica che servì a fabbricarla: la prima delle due facce è quella che deve scegliersi per ricevere la prova positiva.

Si fa un bagno sciogliendo 25 gr. di cloridrato d'ammoniaca in 500 gr. d'acqua distillata. Su questa soluzione si adagia la carta per quella faccia su cui vuolsi produrre la prova, facendo in guisa che il liquido la tocchi in tutti i suoi punti, senza interposizione di gallozzole, ed evitando che il liquido venga a bagnarne la faccia opposta (2). La carta bagnata nel modo indicato è tolta dopo due o tre

(1) Altri adopra soluzione di gr. 160 d'iposolfito in 1000 d'acqua. — SELLA, op. cit.

(2) Si adoprano pure a tale uso altre preparazioni. Ad esempio,

500 gr. di soluzione a parti eguali d'albumina e d'acqua;
50 » di cloridrato d'ammoniaca;

ovvero

Albume d'uovo con addizione di 4 0/0 di cloridrato d'ammoniaca.

minuti dal contatto col liquido, e lasciasi seccare all'aria, ovvero si asciuga tra carta assorbente (1).

Per renderla sensibile è d'uopo che sovr'essa si generi cloruro di argento. Per ciò si prende il foglio, e nella stessa guisa che si bagnò con la soluzione di cloridrato di ammoniaca, si colloca a bagnarsi sopra soluzione preparata con 15 gr. di nitrato d'argento e 100 gr. d'acqua. Si prolunga il contatto da 2 a 4 minuti, poi la carta si toglie e si fa seccare senza lavatura, appendendola ad un uncinetto per uno dei suoi angoli. La carta resa sensibile per tal modo è disposta alla produzione della prova positiva: per ciò sopra una lastra di vetro si pone la prova negativa, ottenuta come dicemmo precedentemente, collocandola in modo che si raddrizzi l'immagine; sovr'essa si pone la carta positiva sensibile, poi sulla faccia posteriore di questa (la faccia non sensibile) si adagia una tavoletta di legno: il tutto si fissa con viti di pressione, poi si porta alla luce solare. Lo annerimento del cloruro d'argento riesce pronto, e se ne può seguire l'andamento sugli orli della carta sensibile quando questa oltrepassi di alcun poco le dimensioni della prova negativa. Scorgonsi manifestarsi in essa le tinte bigia, violacea chiara, poi l'azzurra, poi la nera, quindi la bruna di bistro, poi quella della sepia, e finalmente una tinta verdastra: se si continua l'azione della luce, succede una tinta grigia, poi l'argento riesce perfettamente ridotto. Ordinariamente non si giunge che alla tinta sepia o verdastra. Allora la prova positiva è fatta, e non è più necessario che di fissarla. Per ciò, tolta la prova dalla luce, la si immerge in soluzione preparata come segue:

Iposolfito di soda	gr.	100
Acqua stillata	»	500
Cloruro d'argento	»	5

Il cloruro d'argento deve essere preparato di recente precipitando gr. 5,2 di nitrato d'argento sciolto nell'acqua con una soluzione di sale marino o con acido cloridrico, lavando il precipitato con acqua. La prova si immerge nella indicata soluzione. Si segue coll'occhio l'andamento della fissazione osservando la tinta che prende l'immagine. Dopo di un'ora la prova è bastantemente fissata; si toglie la carta dal bagno, si lava con molta acqua, poi si pone a dimora per

(1) La carta così preparata si può conservare indefinitamente.

alcune ore entro acqua, che va rinnovandosi più volte, e finalmente si toglie e si asciuga vuoi appendendola per un angolo esposta all'aria, vuoi comprimendola tra fogli di carta assorbente.

Il bagno d'iposolfito di soda e cloruro d'argento può durare lungo tempo, purchè a misura che si consuma vi si aggiunga acqua ed iposolfito nelle proporzioni indicate: non è d'uopo aggiungervi cloruro d'argento, giacchè esso ne prende dalle prove positive che si fissano.

Si avvivano le prove positive con molto buon successo col mezzo di una soluzione di cloruro d'oro acido che si prepara disciogliendo 1 gr. d'oro in acqua regia preparata con 40 parti d'acido cloridrico e 10 d'acido nitrico. La dissoluzione si affievolisce con 2 litri d'acqua. In questo liquido si immerge la prova positiva tosto che è tolta dall'azione della luce, poi si sottopone al bagno d'iposolfito accennato. Una medesima prova negativa può servire a produrre un gran numero di prove positive.

§ 2067. — **Fotografia colla carta umida.** — La prova negativa può farsi con carta resa sensibile, ma ancora umida. Adoprasi per tale uso carta non imbevuta di cera, che si immerge in soluzione di ioduro di potassio, poi nella soluzione di acetonitrato d'argento. Preparato in tal modo il foglio, si colloca sopra un altro foglio di carta asciugante inumidito d'acqua distillata e tenuto in sito con mezzi convenienti, si porta a ricevere l'immagine nella camera oscura. Il ioduro d'argento si modifica qui più lentamente che nella preparazione delle prove colla carta asciutta. Usasi a far manifesta la prova negativa l'acido gallico: la fissazione si eseguisce nella maniera medesima che colla carta cerata: se non che, operando in tal guisa, la prova negativa riesce opaca, e non servirebbe a dare prove positive. Per ciò, dopo la fissazione dell'immagine è d'uopo imbeverla di cera come fu detto precedentemente.

§ 2068. — **Fotografia col vetro albuminato.** — Il sig. Niepce di S. Victor (1) è l'inventore di questo modo di produrre le immagini fotografiche.

Vedemmo che nella fotografia sulla carta riesce indispensabile render questa trasparente coll'imbeverla di cera, perchè dalla prova negativa ottenuta sovr'essa si possa far passo alla prova positiva. Nel 1848 il sig. Niepce immaginò, per raggiungere meglio l'intento, di

(1) Nipote del Niepce che fu scopritore della fotografia.

servirsi per le prove negative di un vetro coperto di uno strato d'albumina, sul quale si producesse la immagine fotografica. La trasparenza del vetro e dell'albumina rendono assai più agevole la produzione dell'immagine positiva.

L'albumina fotografica si prepara nel modo seguente.

Prendansi 100 cent. cub. di bianco d'uovo sceverato da ogni traccia di tuorlo o di germe, e ponganSi in una cassola di porcellana grande. Si sciolgano d'altra parte in 5 cent. cub. d'acqua, 5 cent. cub. di sciroppo di gomma e zucchero (1), 1 gr. d'ioduro di potassio, gr. 0,2 d'iodio, e gr. 0,2 di bromuro di potassio. Si mesca tale soluzione all'albumina mentre questa si batte con una forchetta di legno; l'albumina si convertirà in una spugna leggera, o, come dicesi, in *neve*: si abbandoni a sè per 24 ore; essa si troverà compiutamente liquefatta e capace di servire all'uso. È d'uopo decantarla in un altro vaso per prenderne solo la parte più limpida. Questa preparazione è pertanto una soluzione di bromuro di potassio e ioduro di potassio iodurato in un eccipiente vischioso, che può servire a modo d'una vernice.

Il vetro su cui si applica l'albumina deve essere a superficie piana, non bulloso, omogeneo. Ottime sono le lastre da specchi della spessezza di 2 millim. La sua superficie deve essere pulitissima: all'uopo si lava con alcool, con ammoniaca, con sapone, perchè se ne tolgano le ultime traccie di untume. Alitandovi sopra colla bocca deve il vetro appannarsi uniformemente.

Collocata la lastra in posizione orizzontale, si versa sulla parte sua centrale una certa quantità dell'albumina preparata, che si stende in istrato uniforme, inclinando convenientemente la lastra or qua or là verso i suoi lati: l'eccedente albumina si versa rapidamente in un recipiente sottoposto. La lastra albuminata si lascia seccare all'aria, o si espone a dolcissimo calore. Una temperatura che non fosse moderatissima potrebbe fare screpolare lo strato albuminoso. È d'uopo inoltre che si eviti la caduta sulla lastra di polvere od altri corpicciuoli che guasterebbero la prova.

Si fa sensibile lo strato d'albumina deposto sul vetro colla seguente soluzione:

(1) Si prepara sciogliendo 16 parti di zucchero ed 8 parti di gomma arabica in 48 parti d'acqua. La soluzione si lascia a riposo perchè si faccia limpida.

100 gr. d'acqua
8 » di nitrato d'argento
16 » di acido acetico cristallizzabile.

Per ciò ponsi la soluzione di aceto-nitrato in una cassa di vetro o di gutta-perca stretta ed alta assai (quanto è alta la lastra), ed in essa s'immerge verticalmente la lastra albuminata, poi si estrae; ovvero si adagia la lastra medesima sul fondo di un bacino piano e di orli poco rilevati, in cui è posta la soluzione di aceto-nitrato d'argento, che si fa scorrere in modo che venga a bagnare tutto lo strato albuminoso. In qualunque modo si proceda, il contatto della soluzione argentifera deve durare da 20 a 25 secondi; poi la lastra si estrae, se ne lascia gocciolare la soluzione eccedente, e finalmente si lava immergendola entro acqua stillata. La lavatura toglie l'eccedente aceto-nitrato, e non altera lo strato albuminoso che per l'azione del nitrato d'argento si coagulò, e si fece insolubile nell'acqua. L'operazione descritta si eseguisce in luogo oscuro. La lastra così preparata deve conservarsi nella oscurità (in una cassetta chiusa).

La lastra sensibilizzata si porta nella camera oscura a ricevere la immagine: l'esposizione potrà durare da 5 o 10 minuti; dopo ciò l'immagine non vi si può scorgere, ed è in certo modo latente, e non ha mestieri per manifestarsi che di soggiacere all'azione d'un liquido che per chimica reazione la sviluppi.

Per sviluppare l'immagine si fa uso,

1° di una soluzione d'acido gallico (5 parti d'acido in 100 di acqua);

2° di una soluzione di nitrato d'argento (4 parti di nitrato di argento fuso, in 100 parti d'acqua distillata).

La lastra albuminata resa sensibile, e già modificata dalla luce, si pone orizzontalmente, e sulla faccia sua albuminata si versa la soluzione d'acido gallico, che vi si stende uniformemente con un piumacciuolo di cotone. Si lascia l'acido gallico reagire per 5 minuti, poi si versa il liquido in un bicchiere. Riposta la lastra in situazione orizzontale, si versa sovr'essa alquanto della soluzione di nitrato di argento, che come la precedente si stende uniformemente, e vi si lascia per alcuni minuti. Il disegno (immagine o prova negativa) apparirà tosto, e si svilupperà. Se è lenta la reazione, si aggiunga al nitrato d'argento alquanto acido gallico. La prova ben riuscita si laverà con acqua, poi si procederà a fissarla.

Si fissa l'immagine con soluzione d'iposolfito di soda. Si usano due soluzioni: una di 16 parti d'iposolfito in 100 d'acqua; l'altra di 4 parti d'iposolfito in 100 d'acqua. La prima serve per le prove che riuscirono molto intense, la seconda per quelle che sono più deboli.

L'applicazione dell'iposolfito si fa per immersione. Questa non deve durare troppo a lungo: 10 minuti nella soluzione d'iposolfito più concentrata bastano per una prova ben riuscita. L'iposolfito toglie alla prova i sali d'argento superstiti; la prova riesce così fissata, e può esporsi alla luce senza danno. Si lava allora la lastra con acqua, e si pone a seccare.

Con tale prova negativa si procede a produrre le prove positive sulla carta operando come fu detto a § 2065.

§ **2069**. — **Fotografia sul vetro col collodio.** — Da pochi anni si conosce la proprietà della pirossilina, o cotone fulminante, di sciogliersi in parte nell'etere solforico (1), e formare così una specie di vernice, la quale, per la volatilità del suo eccipiente (l'etere), prontissimamente si asciuga, lasciando sui corpi su cui si applica un velo perfettamente trasparente. Si comprende come cosiffatta sostanza possa come l'albumina, e meglio di essa, servire alla produzione di prove negative, e con analoghi procedimenti.

L'applicazione di questa sostanza alla fotografia è dovuta al pittore Le Gray. Descriviamo brevemente come si proceda. Pongasi in un fiasco 100 gr. di etere solforico, e 2 gr. di cotone fulminante (2); d'altra parte si sciolgano in 50 gr. d'alcool rettificato (a gradi 40) gr. 1,5 d'ioduro di potassio; quest'ultima soluzione si versi nel primo fiasco; si agitino le materie, e si abbandonino a sè. Col liquido così preparato si copra la lastra di vetro, stendendolo in velo sottile, operando, quanto alle manipolazioni, come per l'albuminazione delle lastre. La vernice di collodio sarà presto asciutta.

Per rendere sensibile il collodio s'immerga la lastra collodiata entro soluzione di 6 parti di nitrato d'argento in 100 parti d'acqua distillata. L'immersione dev'essere alquanto più lunga che coll'albumina; essa dura 2 minuti incirca.

(1) Diremo della preparazione del cotone fulminante nel IV volume.

(2) Per tale uso lo si prepara facendo mescolanza di 100 gr. di nitrato di potassa, e 150 gr. d'acido solforico concentrato a 66°; nel miscuglio s'immerge cotone cardato (gr. 5), che se ne imbeve: dopo 8 minuti si estrae il cotone, e si lava con acqua, poi si asciuga al sole.

Dopo che la lastra si è fatta sensibile è d'uopo esporla subito alla camera oscura.

Si sviluppa l'immagine coll'acido pirogallico (1). Perciò si adopera soluzione composta di 100 gr. d'acqua, 6 gr. d'acido acetico cristallizzabile, e gr. 0,4 d'acido pirogallico.

Si rinforza l'azione dell'acido pirogallico coll'aggiungervi egual volume di soluzione di nitrato d'argento nell'acqua (4 di nitrato in 100 d'acqua).

Liquidi fissatori sono qui ancora le soluzioni d'iposolfito di soda nell'acqua.

Con tal procedimento si ottengono prove negative che ottimamente si prestano al conseguimento delle positive (2).

§ **2070**. — Dopo questa esposizione succinta dei procedimenti fotografici, sarà facile il comprendere come innumerevoli ed utilissime riescano le loro applicazioni.

L'arte ha trovato modo di rendere talmente sensibili le materie impressionabili dalla luce, che gli abili fotografi riescono a ricevere impronte nel brevissimo periodo di qualche frazione di minuto secondo (3). Così si pervenne a prendere le immagini di corpi nei quali l'immobilità è impossibile, come ad esempio gli alberi agitati dai venti, gli uomini e gli animali che passeggiano, le stesse onde del mare. La fedeltà colla quale le immagini corrispondono alla figura

(1) Prodotto sublimabile che si ottiene quando si sottopone all'azione del calore l'acido gallico. È più che l'acido gallico disposto ad ossidarsi, ed è perciò potente riduttore.

A tale uso serve altresì, e si adopera dai fotografi, una soluzione di solfato di protossido di ferro.

(2) Abbiamo sempre supposto che la prova positiva si faccia sulla carta; è questo il caso più frequente: si ottengono pure bellissime fotografie su tessuti di seta, delle quali vedemmo pregevoli esemplari nella Esposizione delle arti nazionali nel 1858, presentate dal sig. Chiapella Francesco di Torino.

(3) Si giunse ad ottenere immagini fotografiche in qualche secondo, adoperando il vetro collodiato ancora umido, dopo che si rese sensibile coll'immersione nella soluzione d'argento. — V. per maggiori particolari l'*Anneé scientifique et industrielle*, par Louis Figuier. 1858.

Più meraviglioso risultamento è quello a cui pervenne l'inglese Skaife, a cui fu possibile ritrarre colla fotografia un proiettile da cannone, nell'atto in cui veniva lanciato dalla polvere fuori dell'arma. — Vedi Figuier, op. cit., anno 3°, t. I. 1858.

ed all'aspetto degli oggetti rappresentati fece la fotografia strumento di grande utilità nelle mani dei naturalisti. Colla fotografia si ottengono le immagini stereoscopiche, che tanto meravigliosamente sorprendono l'occhio dell'osservatore. L'astronomo rappresenta nelle immagini fotografiche i corpi celesti. Le belle arti si avvantaggiano della fotografia per riprodurre i capi-lavori delle arti. Colla fotografia si coadiuva l'operazione dell'incisore sull'acciaio, dell'incisore sulla pietra, dello stampatore di tele, ecc. Le immagini fotografiche si riproducono con maggiore facilità che non si faccia colla incisione e colla litografia, ecc. In una parola, la fotografia è giunta a tal segno di perfezione, che poco più resta a desiderarsi; essa sarebbe miracolosa se i tentativi di Becquerel potessero avere felici risultamenti, e la luce che genera le immagini fotografiche, vi lasciasse altresì l'impronta dei suoi colori (1).

(1) Per chi bramasse maggiori indicazioni ed istruzione pratica più particolareggiata intorno alla fotografia raccomandiamo specialmente le opere seguenti:

Trattato pratico di fotografia del sig. GAUDIN, tradotto da C. I. Torino 1845;

Chimie photographique, par BARRESWIL e DAVANNE;

Plico del fotografo, di V. GIUSEPPE SELLA. Torino 1856.

FINE DEL TERZO VOLUME.

TAVOLA

DELLE

MATERIE

—



Pag.	*linea*	ERRATA	CORRIGE
69	10	a +35°	a gradi 35
88	30	convertire	far reagire
95	21	dell'opportunità	l'opportunità
148	22	+5HO	+8HO
239	1	Bongival	Bougival
245	37	Le parti	Le pareti

				ERRORE	LEGGI
Pag.	88	linea	30	nel convertire	nel far reagire
»	95	»	21	dell'opportunità	l'opportunità
»	142	»	4	ore in riposo, finchè	ore, finchè
»	148	»	22	5HO	8HO
»	216	»	3	estremi, a cui	estremi, già solforato, ed a cui